

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la estabilidad térmica de altos polímeros  
industriales y de sus productos de degradación en diversos  
ambientes**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Mariano Molero Meneses**

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

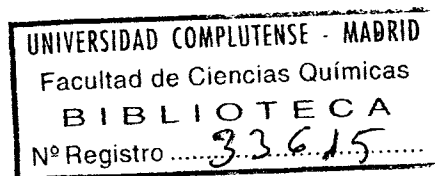


5326700114

FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION DE QUIMICAS

T1  
66.0  
MOL

# ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TERMICA DE ALTOS POLIMEROS INDUSTRIALES Y DE SUS PRODUCTOS DE DEGRADACION EN DIVERSOS AMBIENTES.



b25135764  
i37651389

Madrid, 1975

**MEMORIA**  
para aspirar al título de  
Doctor en ciencias  
presentada por  
**MARIANO MOLERO MENESES**

Director Catedrático Dr. L. GARCIA ESCOLAR

El presente Trabajo de Investigación se ha realizado íntegramente en la Cátedra y Laboratorios de Química General y Orgánica de la Escuela Técnica Superior - de Ingenieros Industriales de Madrid.

El tema o idea de trabajo fue propuesto por el Catedrático numerario de dichas asignaturas Profesor Dr. L. Garcia Escolar. Las partes Experimental y Teórica se realizaron bajo su dirección y supervisión.

Al doctorando le es muy grato manifestar aquí su agradecimiento al Catedrático Dr. L. Garcia Escolar - por la orientación científica y estímulo continuado para la consecución de este Trabajo.

Mostramos nuestro agradecimiento al Profesor Costa Novella  
por hacerse cargo de la Ponencia de esta tesis.



A LA MEMORIA DE MIS PADRES Y DE JUAN CARLOS

## SUMARIO

## 0.- PROLOGO

- 0.1.- Justificación y originalidad de este Trabajo de Investigación.
- 0.2.- Metas propuestas.
- 0.3.- Agradecimientos.
- 0.4.- Símbolos y magnitudes utilizados en este trabajo.

## PARTE TEORICA

### 1.- INTRODUCCION

### 2.- TECNICAS TERMOGRAVIMETRICAS

- 2.1.- Introducción.
- 2.2.- Errores y limitaciones.
- 2.3.- Factores que influyen sobre los resultados Termogravimétricos.
- 2.4.- Aparatos.
- 2.5.- Cinética de la reacción a partir de datos termogravimétricos.
  - 2.5.1.- Introducción.
  - 2.5.2.- Evaluación de constantes cinéticas por métodos isotérmicos.
  - 2.5.3.- Evaluación de constantes cinéticas por métodos no isotérmicos.
- 2.6.- Aplicaciones.

### 3.- TECNICAS PIROLITICAS-CROMATOGRATICAS

- 3.1.- Introducción.
- 3.2.- Mecanismos Generales de Pirólisis.
- 3.3.- Factores que influyen sobre la degradación térmica de polímeros.
- 3.4.- Elección de las condiciones de Pirólisis.
- 3.5.- Elección de las condiciones cromatográficas.
- 3.6.- Sistemas de Pirólisis. Ventajas e inconvenientes.
- 3.7.- Aplicaciones.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.- INSTRUMENTACION. CARACTERISTICAS DE LOS POLIMEROS INVESTIGADOS.

- 4.1.- Termobalanza.
- 4.2.- Cromatógrafo de gases.
- 4.3.- Sistema Pirolizador.
- 4.4.- Medidor de flujo de gases.
- 4.5.- Columnas cromatográficas.
- 4.6.- Características de los Polímeros Investigados.

#### 5.- ESTUDIO TERMOTRANSMISIVICO Y CINETICO DE POLIMEROS

- 5.1.- Polímero A
  - 5.1.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.
  - 5.1.2.- Influencia del flujo de gas ambiente.

5.1.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

5.1.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

5.2.- Polímero B

5.2.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.

5.2.2.- Influencia del flujo de gas ambiente.

5.2.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

5.2.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

5.3.- Polímero C

5.3.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.

5.3.2.- Influencia del flujo de gas ambiente.

5.3.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

5.3.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

5.4.- Polímero D

5.4.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.

5.4.2.- Influencia del flujo de gas ambiente.

5.4.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

5.4.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

5.5.- Polímero E

5.5.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.

5.5.2.- Influencia del flujo de gas ambiente.

5.5.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

5.5.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

5.6.- Polímero F

5.6.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.

5.6.2.- Influencia del flujo de gas ambiente.

5.6.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

5.6.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

## 6.- DETERMINACION DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACION DE POLIMEROS.

6.1.- Método de muestreo.

6.2.- Identificación cromatográfica de productos.

6.3.- Polímero E

6.3.1.- Productos de degradación en atmósfera de nitrógeno.

6.3.2.- Productos de degradación en atmósfera de anhídrido carbónico.

6.3.3.- Productos de degradación en atmósfera de oxígeno.

6.4.- Polímero F

6.4.1.- Productos de degradación en atmósfera de nitrógeno.

6.4.2.- Productos de degradación en atmósfera de anhídrido carbónico.

6.4.3.- Productos de degradación en atmósfera  
de oxígeno

7.- CONCLUSIONES FINALES

8.- BIBLIOGRAFIA

0.- PROLOGO



O.1.- JUSTIFICACION Y ORIGINALIDAD DE ESTE TRABAJO  
DE INVESTIGACION.

La creciente aplicación que están adquiriendo los "Altos Polímeros Sintéticos" en todas las ramas de la Ciencia y de la Técnica es tal, que han desplazado - incluso con ventajas, sobre todo económicas a materiales de uso tradicional como eran: los metales, el vidrio, la madera, los elastómeros naturales, etc. Por ello resulta interesante el estudio del comportamiento térmico de los polímeros comerciales en aquéllos ambientes mas o menos corrosivos en que pudieran ser utilizados. Creemos que la Técnica Termogravimétrica resulta una de las mas idóneas para realizar dicho estudio. Así mismo pretendemos que la combinación de la Técnica Termogravimétrica con otra Técnica Auxiliar permita determinar los productos de degradación de polímeros, que a su vez podrán utilizarse para su caracterización.

El exhaustivo estudio bibliográfico y de antecedentes que mas adelante se expone sobre la degradación térmica y sobre la identificación de Altos Polímeros de aplicación industrial, demuestra la importancia teórica y aplicada del tema elegido para esta "Tesis Doctoral". También prueba que hasta el momento nadie ha iniciado - la investigación experimental de este tipo de procesos mediante la combinación de las Técnicas Termogravimétricas y Cromatográficas. Lo que nos permite afirmar que -

el "Trabajo de Investigación" que se presenta en esta -  
Memoria es totalmente original.

## 0.2.- METAS PROPUESTAS

En este trabajo de investigación nos proponemos alcanzar las siguientes metas:

- 1º Realizar un estudio bibliográfico exhaustivo tanto -  
termogravimétrico como pirólítico y cromatográfico,  
sobre la degradación de Altos Polímeros.
- 2º Combinar las Técnicas Termogravimétrica y Cromatográfica para conseguir simultaneamente:
  - a) Estudiar el comportamiento de polímeros en distintos ambientes mas o menos agresivos (aire, nitrógeno, anhídrido carbónico, oxígeno, etc..).
  - b) Evaluar las constantes cinéticas de la degradación a partir de los datos termogravimétricos obtenidos en cada ambiente.
  - c) Caracterización de los polímeros en función, no -- sólo de los propios datos termogravimétricos tales como hábito y características de las curvas T.G. - y D.T.G., datos cinéticos, etc., sino fundamentalmente identificando por cromatografía gaseosa los productos de degradación producidos en la Termobalanza en cada ambiente.

### 0.3.- AGRADECIMIENTOS

Hemos de agradecer a las entidades: Hoechst - Ibérica, Nitroquímica, y Departamento de Plásticos del C.S.I.C., el suministro de los Polímeros Comerciales que han hecho posible este trabajo.

### 0.4.- SÍMBOLOS Y MAGNITUDES UTILIZADAS

T	Temperatura absoluta
E	Energía de Activación
A	Factor preexponencial
$S^\ddagger$	Variación de entropía
n	Orden de la reacción
k	Constante específica de velocidad
R	Constante de los gases
t	Tiempo
ln	Logaritmo neperiano
log	Logaritmo decimal
$\alpha$	Fracción de sustancia degradada
$w_0$	Peso inicial de muestra
w	Masa de muestra perdida a una temperatura dada
$w_r$	Masa de muestra residual
$w_c$	Masa de muestra al final de la reacción
$w_m$	Peso de muestra residual cuando la velocidad de degradación es máxima.
$T_m$	Temperatura a la máxima velocidad de degradación

$\frac{dw}{dt}$	Velocidad de degradación
$\frac{d\alpha}{dt}$	" "
$\frac{(dw)}{(dt)_m}$	Velocidad máxima de degradación
$\beta$	Velocidad de calentamiento
$t_A$	Tiempo muerto (tiempo de retención del aire)
$t_r$	Tiempo de retención absoluto
$t'_r$	Tiempo de retención corregido .
$\alpha_x/M$	Indice de retención respecto al monómero .

1.- INTRODUCCION

Dentro del campo de los Altos Polímeros, dos de los problemas que frecuentemente se presentan y que en ciertos casos resultan mas difíciles de resolver - son: por una parte, el problema de la identificación de Polímeros y por otra el de la determinación de su estabilidad térmica en el ambiente que deban ser utilizados.

En cuanto al segundo problema, no cabe duda de que la "Técnica Termogravimétrica" en todas sus ramas resulta la más eficaz, ya que no solo permite determinar el límite de temperatura máxima de aplicación de un Polímero en un ambiente determinado, sino que - incluso las curvas T.G. y D.T.G. pueden ser utilizadas con fines analíticos. Además, a partir de los datos termogravimétricos, se pueden evaluar para cada ambiente las constantes de la cinética de degradación; tales como la Energía de Activación (E), el Orden de Reacción (n) y el Factor Preexponencial (A). Dichos - datos a parte de contribuir a la identificación del Polímero, permitirán -una vez que se conozcan los productos de degradación- el establecimiento del mecanismo mas probable de degradación.

El problema de la caracterización e identi-

ficación de Polímeros resulta con frecuencia difícil de resolver, debido fundamentalmente a las siguientes causas:

- 1º Ausencia en los polímeros de grupos suficientemente reactivos.
- 2º La gran complejidad de los principales sistemas poliméricos.
- 3º La baja solubilidad de los polímeros en disolven--tes adecuados; especialmente en los termoestables, lo cual dificulta en alto grado su posibilidad de identificación.

Por estas causas, la identificación de Altos Polímeros por las técnicas del análisis clásico apenas es posible y cuando así se hace, exige operaciones de demasiado tediosas que alargan en exceso el tiempo de -análisis a parte de obtener unos resultados no siem--pre seguros. Por ello, se han intentado aplicar las -Técnicas Instrumentales a la identificación de Polímeros aunque no siempre con éxito. Así, una de las Técnicas Instrumentales que primero se aplicó a la identificación de Polímeros fue la Espectrografia Infrarroja, pero esta técnica a parte del problema de la in--terpretación del espectro -que en ciertos casos resulta difícil- presenta también el de la preparación de la muestra, sobre todo en los Polímeros termoestables por las causas enumeradas anteriormente.

La Técnica Cromatográfica ha sido extensamente utilizada en todas sus ramas. La dificultad principal sigue siendo encontrar un disolvente adecuado que permita las operaciones cromatográficas.

Menos frecuente ha sido la aplicación de las Técnicas de Espectroscopia Ultravioleta y Visible y Espectrografía Magnética Nuclear. Estas Técnicas siguen presentando como problema fundamental la disolución - del Polímero en un disolvente adecuado, que además no interfiera en la interpretación del espectro obtenido.

La Técnica de Difracción de Rayos X se ha - utilizado también para la identificación de Polímeros en función de los datos difractométricos, pero se ha revelado más eficaz en la determinación del porcentaje de cristalinidad del Polímero que tanto influye sobre sus propiedades.

Las Técnicas Térmicas en general han sido y lo son actualmente las mas positivas y seguras en la caracterización de Altos Polímeros. Esto data desde - el año 1.862 en que Williams (1) utilizó por vez primera la degradación térmica como método de identificación del caucho natural, al aislar el isopreno como - producto fundamental de dicha degradación. Posteriormente Keulemans (66) al estudiar los productos de degradación de hidrocarburos pesados, muestra que existe una íntima relación entre los productos obtenidos en la degradación y el producto de partida. Del mismo modo cabe esperar que exista también una relación íntima entre los productos de pirólisis obtenidos y la composición del Polímero de partida.

Así pues, las Técnicas Térmicas de degradación llamadas comunmente "Pirólíticas" son las mas utilizadas en la caracterización de Polímeros ya que - además producen menos fenómenos secundarios que la dee



gradación fotoquímica o la degradación mecánica. Algunos autores (101) consideran la Técnica Pirolítica estrechamente relacionada con la Espectroscopia de Masas ya que ambas conducen a la fragmentación de moléculas complejas. En la Espectrografía de Masas, la ruptura de los enlaces y los consiguientes fragmentos originados, se consideran como una característica molecular que depende sólo de la energía de los electrones ionizantes. Similarmente la ruptura de enlaces de una molécula excitada térmicamente en vacío puede considerarse como una característica de la molécula que depende solo del exceso de energía absorbida. A pesar del paralelismo entre dichas Técnicas la Pirólisis se diferencia de la Espectrografía de Masas en que en aquélla la ruptura de los primeros enlaces va seguida de una serie mas o menos compleja de reacciones secundarias competitivas entre los radicales de los fragmentos formados. El curso de estas reacciones secundarias depende enormemente de las condiciones experimentales tales como: cantidad de muestra, presión, tiempo de pirólisis, temperatura de pirólisis, etc. etc. Debido a ello la Técnica Pirolítica será poco reproducible a menos que se fijen perfectamente todas las condiciones experimentales. Por el contrario en la Espectrografía de Masas las reacciones secundarias apenas si tienen lugar, ya que los fragmentos de pirólisis son inmediatamente analizados. Un gráfico comparativo de ambas Técnicas se muestra en la figura 1.

A pesar de que la Técnica de Espectrografía de Masas presenta frente a la Pirolítica la ventaja -

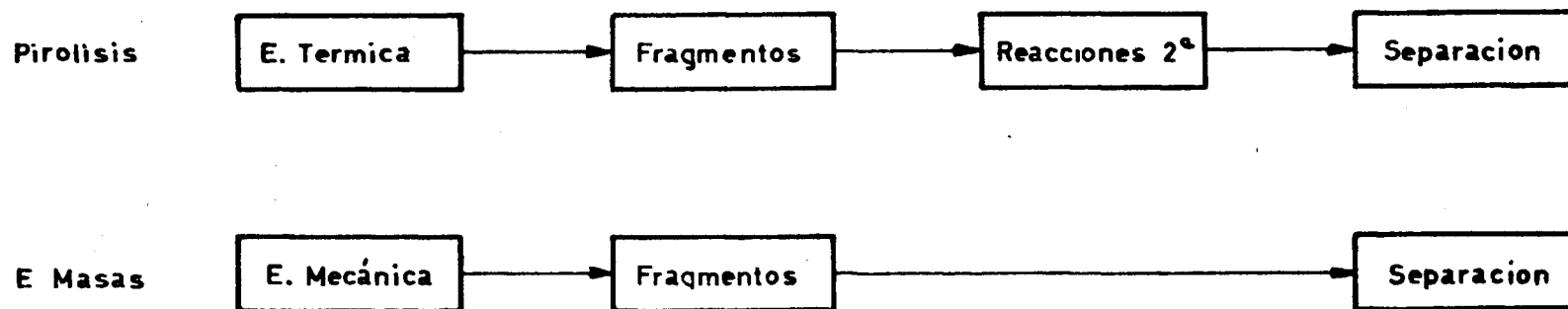


fig. 1

Gráfico comparativo de las Técnicas de Pírolisis y Espectrometría de masas

de no producir reacciones secundarias, presenta dos graves inconvenientes:

1º Aparatos mas costosos.

2º La interpretación del espectro de masas resulta difícil; incluso a veces no se sacan conclusiones definitivas sobre la naturaleza del Polímero analizado.

Sin embargo como puede observarse en la figura 1, la Técnica Pirolítica apenas tiene valor por sí sola y se debe combinar con otra que permita el análisis rápido de los fragmentos de pirólisis. Este puede realizarse por vía química pero esta técnica ha sido ampliamente superada por otras instrumentales tales como: Espectroscopia Infrarroja, Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopia de Masas y sobre todo por la Cromatografía de Gases.

La Técnica de Espectroscopia Infrarroja fue utilizada por Haslam (12,17,18) para identificar Polímeros previa degradación térmica de los mismos. La -- interpretación del espectro infrarrojo obtenido resulta difícil sobre todo si los fragmentos de pirólisis son numerosos; caso muy frecuente en la degradación de polímeros. Por lo cual aunque la interpretación de las bandas de vibración es sencilla no lo es la determinación de la estructura de los diversos componentes presentes y la aplicabilidad del método queda reducida a la comparación de las "Huellas Digitales" como método de identificación.

La Espectrografía de Masas fue aplicada por vez primera por Madorsky y colaboradores (7,10) a la

identificación de Polímeros en función de los productos de pirólisis obtenidos al degradar el Polímero en un horno, bajo vacío, a temperaturas constantes en el intervalo 350-450°C y durante un tiempo variable que oscilaba entre 0,5 y 4 horas. Los fragmentos obtenidos en la degradación los separaba en cuatro fracciones - arbitrarias definidas por:

- I Gas (T. ebullición  $< -196^{\circ}\text{C}$ )
- II Líquido I (T. ebullición  $< -75^{\circ}\text{C}$ )
- III Líquido II (T. ebullición  $< + 25^{\circ}\text{C}$ )
- IV Sólido.

Las fracciones que dan mas información sobre la naturaleza del Polímero analizado son las II y III. P. Bradt (8), mejora el método de Madorsky en el sentido en que utiliza la propia cámara de ionización del Espectrógrafo para degradar el polímero. Corrientemente el problema fundamental de la aplicación de esta Técnica es la interpretación del Espectro de Masas.

Así pues, la combinación de la Técnica Cromatográfica con la Técnica Pirolítica resulta la más idónea para el análisis de Polímeros, ya que los productos de pirólisis son inmediatamente separados y analizados; bien por métodos cromatográficos (índices o tiempos de retención) o por otras Técnicas Instrumentales (E.I.R., E.M., E.R.M.N., etc.). De esta forma, - conocidos los fragmentos de pirólisis puede reconstruir se la estructura del Polímero original y viceversa, - el conocimiento de la estructura de un Polímero permitirá predecir la composición probable de los fragmentos de pirólisis.

## 2.-TECNICAS TERMOGRAVIMETRICAS

## 2.1.- INTRODUCCION

En los últimos años las Técnicas Termogravimétricas se han aplicado ampliamente, no sólo en la determinación de la estabilidad térmica de un sistema - ya sea elemento, compuesto o mezcla - sino -- como métodos muy eficaces en la caracterización o -- identificación de sistemas materiales complejos.

Las técnicas térmicas más importantes pueden clasificarse en tres grupos:

- 1º Análisis Térmico Diferencial (A.T.D.) en él se mide la variación en el contenido calorífico del sistema con la temperatura.
- 2º Análisis Termogravimétrico (A.T.G.) en el que pueden distinguirse: "Análisis Termogravimétrico Isotérmico" o " Termogravimetría Estática" en el que se mide el cambio de masa del sistema, frente al tiempo manteniendo la temperatura constante; y -- " Análisis Termogravimétrico no Isotérmico" o -- " Termogravimetría Dinámica " en el que se mide la variación de masa del sistema frente a la temperatura.
- 3º Análisis Termogravimétrico Diferencial (A.T.G.D.)

se puede considerar derivado del Análisis Termogravimétrico, y se mide el cambio en la velocidad de variación de la masa del sistema frente a la temperatura.

Otras técnicas térmicas que implican cambio en volumen o presión de gases originados en la reacción; cambio de volumen de sólidos, cambio de propiedades eléctricas o magnéticas, etc., son de utilización menos frecuente.

De una manera general las técnicas anteriormente citadas dan información sobre ciertos fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en el sistema siendo los más importantes:

A) Fenómenos Físicos

Transiciones cristalinas  
Transiciones de 2º orden  
Fusión  
Vaporización  
Absorción  
Desorción

B) Fenómenos Químicos

Quimiadsorción  
Desolvatación  
Descomposición  
Reacciones de oxidación  
Reacciones de reducción  
Reacciones sólido-gas  
Reacciones estado sólido

La Termogravimetría Dinámica que puede definirse según Guiochon " Como el arte de pesar sustancias mientras se están calentando ", puede dar información sobre todos los fenómenos enunciados anteriormente, excepto los de transiciones cristalinas, transiciones de 2º orden, fusión y reacciones en estado sólido que transcurran sin variación de masa. La

Termogravimetría estática da información sobre los -  
mismos fenómenos.

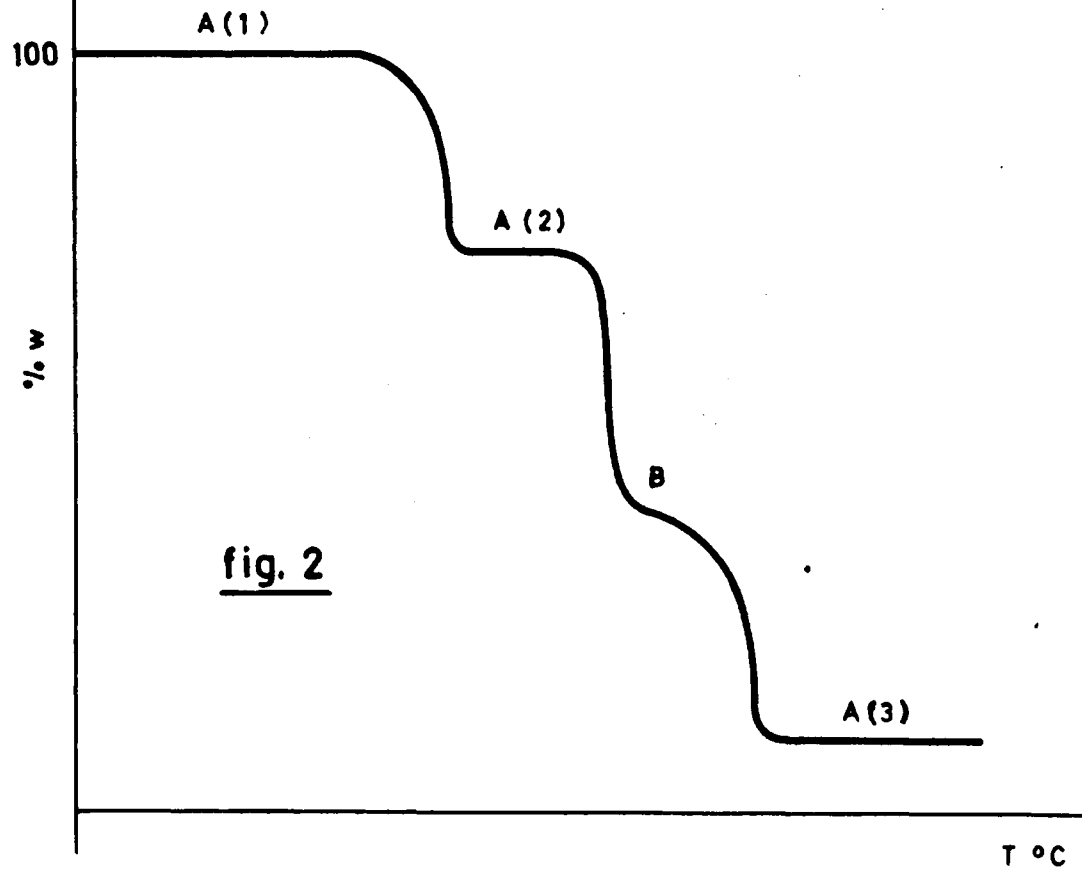
Los resultados conseguidos por el Análisis Termogravimétrico; sea por operación manual o automá-  
ticamente, se representan en unos gráficos de varia-  
ción de masa frente a temperatura (o tiempo) y de va-  
riación en la velocidad de pérdida de masa, frente -  
a temperatura (o tiempo), respectivamente para el Ana-  
lisis Termogravimétrico y para el Análisis Termogra-  
vimétrico Diferencial. (Fig. 2 y 3).

Las variaciones de masa pueden expresarse  
de varias maneras: a) como una escala verdadera de -  
masa, b) como un porcentaje de masa inicial, c) como  
un porcentaje de masa total perdida, d) como una ---  
fracción de la masa total perdida y e) como fracción  
molar o formal de un componente siempre que se conoz-  
can las masas moleculares o los pesos fórmula.

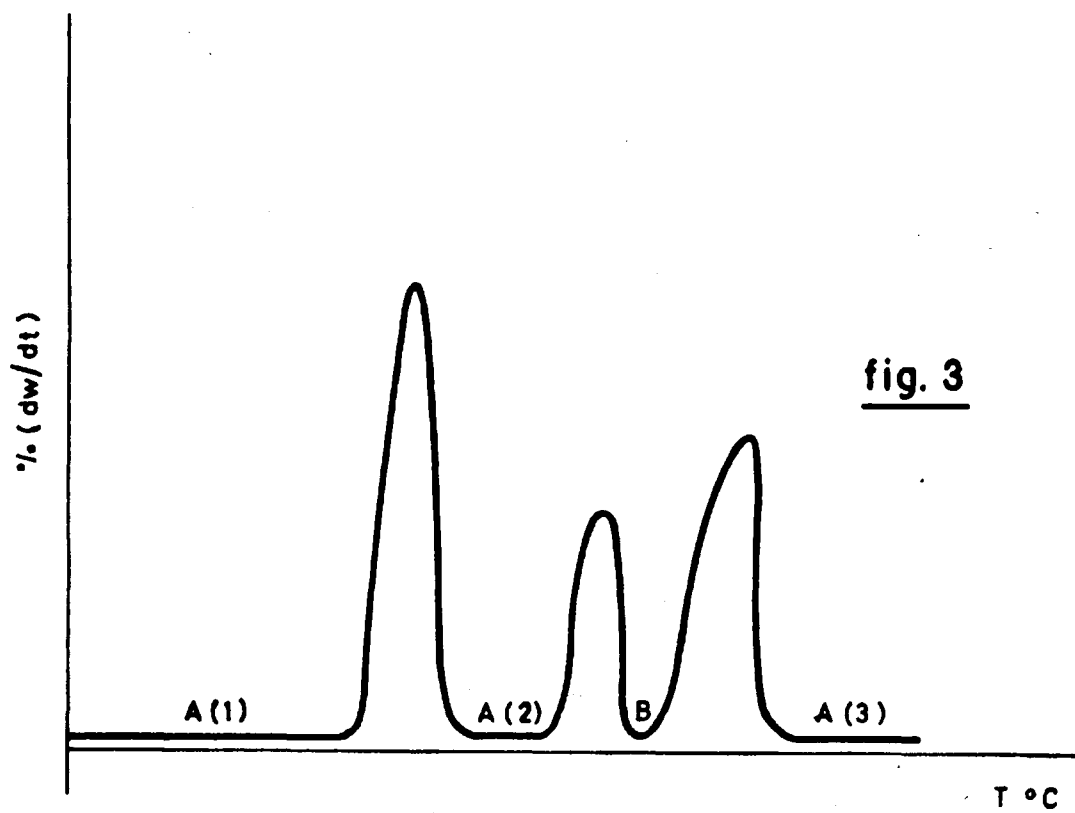
En las curvas T.G. y T.G.D. se pueden dis-  
tinguir las siguientes porciones o zonas:

- 1º Porción horizontal corresponde a masa constante o  
a variación de masa constante (curvas T.G. y D.T.G.  
respectivamente).
- 2º Peldaño corresponde a una variación de masa de la  
muestra, su pendiente en cada punto indica la va-  
riación de masa con la temperatura o el tiempo, -  
el máximo de esta variación corresponde a un máxi-  
mo en la curva T.G.D. (Fig. 2).
- 3º Punto de inflexión entre dos peldaños en el cual  
la variación de máxima es mínima pero no cero, co





Curva Termogravimétrica ( T. G. )



Curva Termogravimétrica derivada (T. G. D.)

rrresponde a una reacción intermedia que implica --  
la formación de un compuesto de transición ( pun-  
to B en la curva T.G. ).

Sin duda, el Análisis Termogravimétrico Di-  
ferencial presenta ciertas ventajas sobre el Análi--  
sis Termogravimétrico, sobre todo para el conocimien  
to de procesos intermedios que de otra forma pasarían  
desapercibidos. Por otra parte, las curvas T.G.D. --  
presentan a menudo una gran similitud con las curvas  
A.T.D. por lo cual son un valioso complemento para -  
el Análisis Térmico Diferencial de una sustancia.

## 2.2.- ERRORES Y LIMITACIONES DE LA TECNICA TERMO- GRAVIMETRICA.

Los errores nacen de la naturaleza dinámica  
de la Técnica Termogravimétrica. Los más importantes  
son: Error en la masa de una muestra inerte y error  
en la lectura de la temperatura de la muestra.

El primero es el resultado de una compleja  
combinación de varios factores tales como: fluctua--  
ciones del aire, corrientes de convección y radiación,  
velocidad de calentamiento, forma del horno, geome--  
tría del crisol, atmósfera del horno, etc. etc. Bajo  
dichos factores una muestra inerte puede mostrar un  
aumento aparente de masa que puede ser del orden de

10 mgs. cuando se calienta hasta 1.000 °C. Algunos - investigadores tales como Duval (15) y Newkirk (30) han propuesto procedimientos para evitar al máximo - estos fenómenos. Así por ejemplo Duval sugiere que - el incremento en la masa de la muestra inerte puede evitarse si el horno dispone de una salida en su parte superior, ya que el efecto de ganancia de masa se contrarrestar con la pérdida de masa aparente debida a la corriente de aire que se crea desde la base del horno hacia la salida en su parte superior. Otros -- investigadores han propuesto ecuaciones empíricas para el cálculo del incremento de masa de la muestra, pero dichas ecuaciones son demasiado complejas y suponen el conocimiento de ciertos factores que deben ser determinados experimentalmente. Por todo ello, - es mas simple el establecimiento de una curva de corrección de ganancia aparente de masa para unas condiciones de trabajo definidas. Las curvas de ganancia aparente de masa frente a temperatura se construyen representando el aumento de masa del crisol vacio frente a la temperatura. Una curva de corrección característica es la de la figura 4.

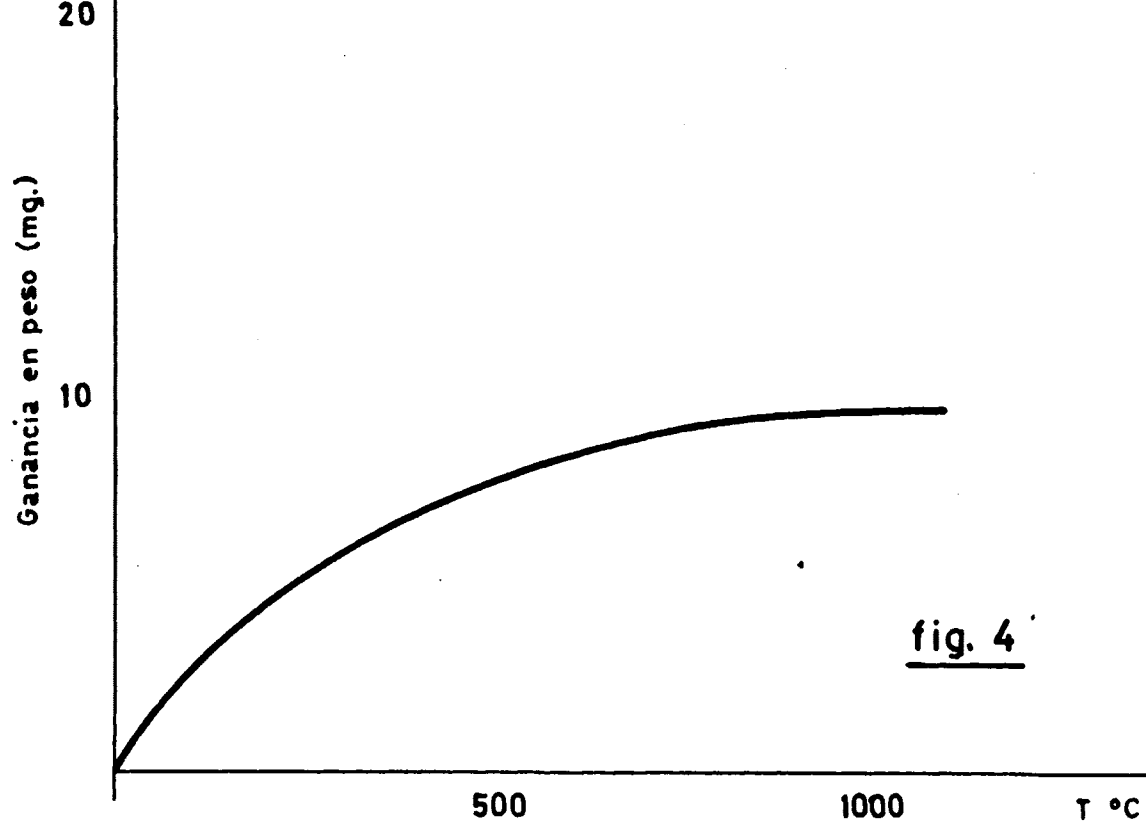
Por otra parte la medida de la temperatura de la muestra está sujeta a error, éste surge del -- uso de un programa de calentamiento según el cual la temperatura del horno se eleva continuamente a una - velocidad constante o variable, con lo cual la temperatura de la muestra en cada instante es sensiblemente inferior a la temperatura del horno, esto unido - al tiempo de respuesta de la muestra para que produz

ca cambio de masa apreciable, hace que la temperatura en que se inicia una reacción con variación de masa en una determinada Termobalanza, sea superior a la verdadera temperatura en que la reacción debería comenzar. Este desfase entre la temperatura real y la temperatura leída en la Termobalanza depende de varios factores entre los que destacan: cantidad de muestra, capacidad calorífica, conductividad térmica, tamaño de grano y sobre todo velocidad de calentamiento.

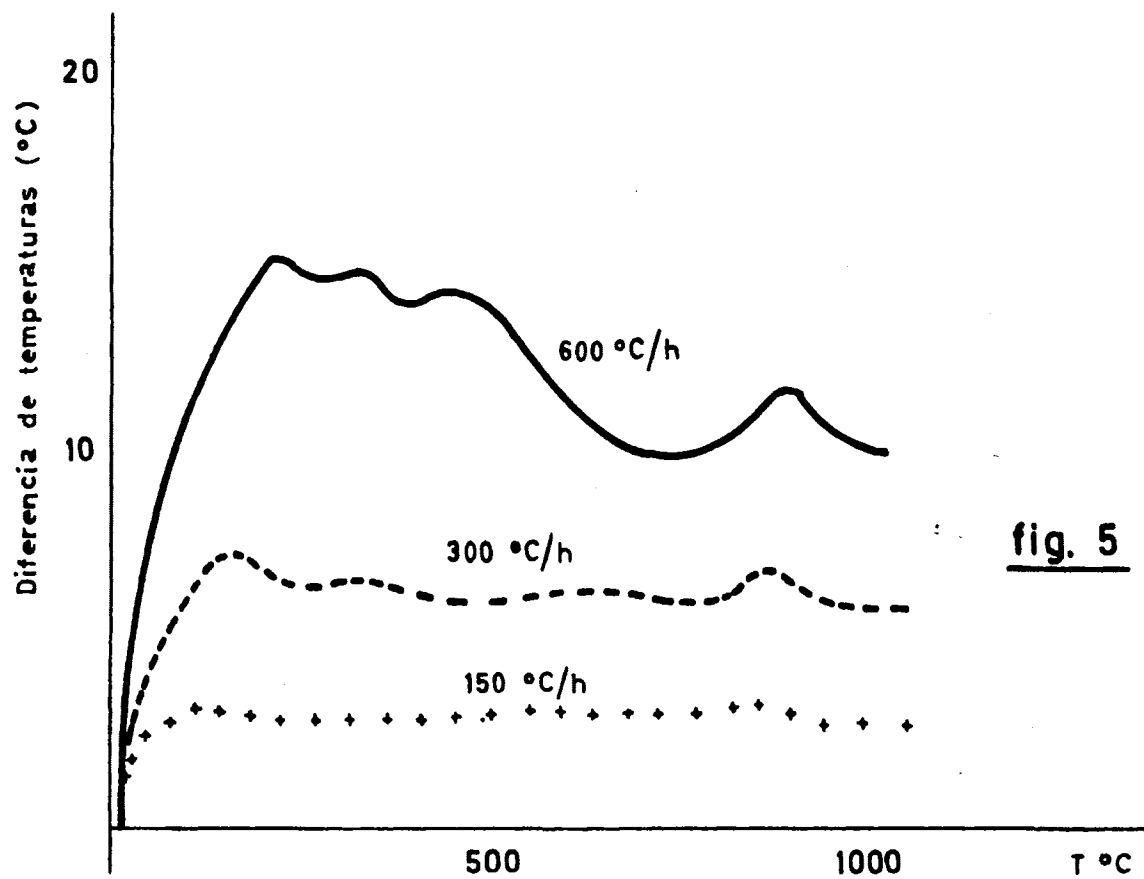
La influencia de la velocidad de calentamiento se representa en la figura 5. Dicho gráfico se ha construido representando la diferencia entre la temperatura del horno marcada por la Termobalanza y la temperatura de la muestra leída directamente -- con un termopar colocado en ella. El error puede llegar a ser de 15 °C, sobre todo si la velocidad de calentamiento es elevada.

Otra fuente de error sobre la temperatura, es el debido al efecto de la corriente de gas cuando se utiliza atmósfera controlada. El efecto consiste en disminuir la temperatura del termopar con relación a la temperatura de la muestra.

Una última dificultad en el conocimiento de la temperatura de la muestra es el efecto del calor de reacción. En el caso de reacciones endotérmicas las desviaciones entre la temperatura de la muestra y la temperatura leída en la Termobalanza, son superiores a las obtenidas en reacciones exotérmicas, ya que en este caso hay una compensación interna. Afortunadamente las curvas termogravimétricas de una



Curva de corrección de la masa del crisol vacío



Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la temperatura de la muestra

misma sustancia en las mismas condiciones son totalmente reproducibles.

### 2.3.- FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LOS RESULTADOS TERMOGRAVIMETRICOS.

1º Influencia de la velocidad de calentamiento. La influencia de la velocidad de calentamiento sobre los resultados termogravimétricos ha sido estudiada por numerosos investigadores (20, 30, 31, 64). Para una reacción en la que "  $T_1$  " es la temperatura de comienzo de la descomposición y "  $T_f$  " la temperatura en que finaliza, se cumple siempre:

$$\begin{aligned}(T_f)_1 &< (T_f)_2 \\ (T_1)_1 &> (T_1)_2 \\ (T_f - T_1)_1 &< (T_f - T_1)_2\end{aligned}$$

donde los subíndices 1 y 2 indican las velocidades de calentamiento mayor y menor.

Newkirk (30) ha demostrado que a una temperatura definida la cantidad de sustancia descompuesta de una masa dada es tanto mayor cuanto mas baja es la velocidad de calentamiento. Por ello cuando dos reacciones transcurren muy próximas pueden separarse utilizando una velocidad de calentamiento más baja.

2º Influencia de la cantidad de muestra. La cantidad de muestra utilizada puede afectar a la curva termogravimétrica de tres formas:

- a) Cuanto mayor es la cantidad de muestra mayor será el efecto térmico sobre la temperatura del horno, debido a reacciones exo o endotérmicas en dicha muestra.
- b) Una cantidad grande de muestra dificulta la difusión de los gases producidos en la degradación.
- c) Así mismo, un tamaño de muestra excesivo favorece la distribución no uniforme de la temperatura en la muestra, sobre todo si ésta tiene una baja conductividad térmica.

Por todos estos factores es conveniente utilizar pequeñas cantidades de muestra - compatibles con la sensibilidad de la balanza - para disminuir dichos errores.

Por otra parte otro factor importante - digno de tener en cuenta es el estado de subdivisión de la muestra. Se han realizado numerosos estudios sobre la influencia del tamaño de partícula, superficie, etc., en el hábito de la curva de degradación ( 48, 30, 64 ). También es importante tener en cuenta la prehistoria de la muestra, Wendlant (21) ha estudiado el efecto de la técnica de precipitación sobre el hábito de la curva termogravimétrica del fosfomolibdato amónico.

3º Crisol. La geometría del crisol afecta profundamente al hábito de la curva termogravimétrica, --

así lo han demostrado los trabajos de Garn y Kessler (28, 29). Otros investigadores han diseñado crisoles para evitar los fenómenos de decrepitación y condensación tan frecuentes en la técnica termogravimétrica.

- 4º Efecto de la atmósfera. Cuando se descompone una sustancia en un determinado ambiente la atmósfera próxima a la muestra está continuamente modificándose debido a los productos gaseosos originados. Estos pequeños cambios en la composición de la atmósfera, pueden influir o no sobre la curva termogravimétrica según que el gas ambiente participe o no en la reacción. Así por ejemplo, la descomposición térmica del carbonato sódico en aire comienza alrededor de 850 °C en tanto que en atmósfera de  $\text{CO}_2$  la descomposición no comienza hasta 1.050°C.

El empleo de un gas inerte en el Análisis Termogravimétrico ha sido discutido por Soullan y Mockrin ( 46). El papel del gas es retirar los productos gaseosos de las inmediaciones de la muestra y asegurar que el ambiente en los alrededores de la misma se mantenga lo mas constante posible, para que de esa forma la reacción de descomposición se realice en toda su extensión en las mismas condiciones. Otros investigadores (48, 49) proponen el empleo de vacío para conseguir el mismo fin.

La influencia del gas ambiente sobre la reacción de descomposición ha sido estudiada por



numerosos investigadores. Así, la influencia del aire humidificado, o del vapor de agua sobre las reacciones de oxidación han sido estudiadas por Newkirk y colaboradores ( 30 ). Así mismo, se ha estudiado la influencia de una atmósfera de aire dinámica sobre la oxidación del hierro y sobre la tostación del sulfuro de cobre (64). Otras atmósferas tales como:  $O_2$ ,  $SH_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$ ,  $CO$  etc. -- han sido utilizadas ampliamente en estudios de corrosión de metales y aleaciones.

- 5º Efecto del calor de reacción. El calor de reacción afecta a la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura del horno. Cuando la reacción es endotérmica la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura del horno deberá acentuarse, en tanto que si la reacción es exotérmica el calor de reacción tenderá a compensar la diferencia de temperatura entre la muestra y el horno.

#### 2.4.- APARATOS

El instrumental básico requerido para el - Análisis Termogravimétrico (32) son: una balanza de precisión y un horno con velocidad de calentamiento programada. La combinación de estos dos elementos dió lugar a las termobalan<sup>zas</sup> antiguas, en las que se se

guía la variación de peso y la variación de temperatura (o tiempo) por operación manual. Actualmente -- son asequibles numerosos tipos de Termobalanzas comerciales a las que se les ha incorporado un tercer componente, que es el Registro y que nos suministrará directamente las curvas termogravimétricas. Además en las Termobalanzas modernas se han ampliado -- considerablemente sus posibilidades de trabajo (vacío, atmósferas inertes, atmósferas oxidantes o reductoras, alta presión, etc.).

Veamos cuales son las características fundamentales de cada uno de los componentes de una termobalanza:

Las balanzas utilizadas se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- a) Balanzas de Punto-cero
- b) Balanzas de Deflexión.

Las primeras constan de un elemento sensible adecuado; que detecta cualquier desviación del brazo de la balanza y la aplicación subsiguiente de una fuerza recuperadora proporcional al cambio de -- peso para hacer volver al brazo a su posición cero. La intensidad de fuerza recuperadora, es registrada para cada temperatura (o tiempo), dando lugar a la -- curva termogravimétrica.

Las balanzas de deflexión, incorporan un -- elemento sensible (muelle helecoidal, balanza de torsión, etc.), cuyas desviaciones o deformaciones son proporcionales a la variación de peso. Dichas deformaciones son transmitidas al registro dando lugar a

la curva termogravimétrica.

El segundo elemento fundamental de una termobalanza es el horno. Su diseño debe ser tal que se eviten al máximo las corrientes de convección. Debe tener un buen sistema de programación de temperatura. No le deben afectar variaciones de temperatura externas (reacciones exo o endotérmicas). La zona de calentamiento debe ser lo más uniforme posible. El control de temperatura se realiza mediante un termopar que debe situarse lo más próximo posible a la muestra. El termopar cromo-niquel es el más sensible, pero solo puede usarse hasta 1.100 °C, el termopar platino-rodio menos sensible, puede sin embargo utilizarse hasta 1.450 °C. El control exacto de temperaturas superiores a 1.500 °C crea corrientemente numerosos problemas.

En cuanto al registro, diremos que debe detectar de una manera continua variaciones de peso y de temperatura, siendo conveniente que haga también un registro periódico del tiempo.

En resumen, podemos indicar que las condiciones que debe reunir una buena termobalanza según Redfern y Lukaszewski (41, 42, 43) son:

- i) La termobalanza deberá ser capaz de registrar - de manera continua la variación de masa en función de la temperatura (o del tiempo).
- ii) El horno estará en condiciones de alcanzar la temperatura deseada. Las termobalanzas comerciales más usuales alcanzan de 1.100 °C a 1.500 °C,

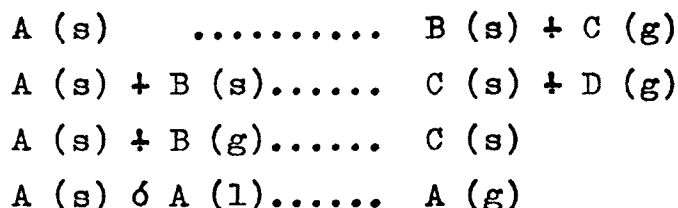
algunas termobalanzas especiales llegan hasta 2.200 °C, e incluso a 2.700 °C.

- iii) La velocidad de calentamiento debe ser lineal y reproducible.
- iv) La forma de calentamiento del horno debe ser lo más uniforme posible, sobre todo en las balanzas de deflexión.
- v) El aparato debe ser tan versátil como sea posible en los siguientes puntos:
  - a) Variación en la velocidad de calentamiento.
  - b) Calentamiento en flujo dinámico de una atmósfera controlada, inerte, oxidante, etc.
  - c) Calentamiento en vacío.
  - d) Variación de la velocidad del diagrama.
  - e) Posibilidad de trabajo en condiciones isotérmicas.
- vi) Los fenómenos físicos tales como: corrientes de radiación y convección, fenómenos magnéticos, etc. no debe afectar al mecanismo de la balanza.
- vii) La temperatura de la muestra debe medirse con la máxima seguridad.
- viii) La sensibilidad de la balanza debe ser tal que permita el estudio de pequeñas cantidades de muestra.

## 2.5.- CINETICA DE LA REACCION

### 2.5.1. Introducción.

Una de las aplicaciones más importantes de las Técnicas Térmicas en general y de la Termogravimetría en particular, es el cálculo de los parámetros cinéticos tales como: la Energía de Activación (E), el Orden de la Reacción (n) y el Factor Preexponencial de Frecuencia (A), de todas aquéllas reacciones que impliquen pérdida o ganancia de peso de los cuatro tipos siguientes:



Dónde s, g, l indican respectivamente sólido, gas y líquido.

El mecanismo de una reacción de degradación debe ser muy complejo e implicar varios peldaños o estados intermedios, ya que en él intervienen muchos fenómenos; unos internos tales como: ruptura y formación de nuevos enlaces, destrucción y formación de celdillas, fenómenos de absorción y desorción de gases, fenómenos de difusión de gases, etc., y otros externos tales como: peso de muestra, tamaño de partícula, forma del crisol, velocidad de calentamiento, etc. Todo ello hace que la evaluación de los parámetros cinéticos no se pueda hacer de una manera totalmente exacta, habiéndose propuesto numerosas ecuacio

nes mas o menos aproximadas que permiten su cálculo.

Los primeros métodos térmicos para evaluar las constantes cinéticas se basaban en la medida de la fracción de material desaparecido en función del tiempo, manteniendo la temperatura constante, eran - pues Métodos Isotermos. Tanto la Energía de Activa-- ción como el Factor Preexponencial se calculan apli-- cando la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, la Ter-- mogravimetría Dinámica ha desplazado a los métodos - isotermos en la evaluación de dichas constantes, ya que presenta frente a ellos las siguientes ventajas:

- 1º Son necesarios muchos menos datos, lo cual impli-- ca un número menor de experiencias con el consi-- guiente ahorro de tiempo.
- 2º La cinética de la reacción se puede calcular en - todo el intervalo de temperatura de una manera con-- tinua.
- 3º En la mayoría de los casos, solo es necesaria una sola curva para el cálculo de todos los parámetros cinéticos.

A continuación vamos a realizar una revi-- sión bibliográfica sobre los métodos tanto isotérmi-- cos como no isotérmicos para el cálculo de la Ener-- gia de Activación (E), del Orden de Reacción (n) y - del Factor Preexponencial (A).

#### 2.5.2. Métodos Isotérmicos.

El método isotérmico ha sido el más usado tradicionalmente para la evaluación de las constan--

tes cinéticas de reacciones de degradación o de descomposición, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. Concretamente para el caso de la termodegradación de polímeros ha sido ampliamente aplicado por numerosos investigadores (3, 4, 5, 6, 7, 11, 14, 22, 23, y 41).

El método se basa en considerar que la ecuación de velocidad de una reacción se puede expresar por la ecuación:

$$- (dw/dt) = k f (w) \quad [1]$$

Dónde  $f (w)$  es una función mas o menos compleja que depende de la cantidad de muestra residual y de la naturaleza de la misma y  $k$  es la constante de velocidad específica que puede expresarse por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp. (-E/RT) \quad [2]$$

Sustituyendo (2 en 1) tenemos la expresión:

$$- (dw/dt) = A \exp. (-E/RT) f (w) \quad [3]$$

tomando logaritmas:

$$\ln (-dw/dt) = \ln A - (E/RT) + \ln f (w) \quad [4]$$

o bien:

$$\log(-dw/dt) = \log A - (E/2,3 RT) + \log f (w) \quad [5]$$

Si representamos el logaritmo de las velocidades de degradación para una conversión dada, frente a las inversas de las temperaturas absolutas se obtiene una línea recta de pendiente  $m = - E/2,3 R$ , a partir de la cual puede obtenerse el valor de la -

Energía de Activación. Análogamente para otros grados de conversión se tendrán otras líneas sensiblemente paralelas entre sí (Fig. 6).

Si expresamos  $f(w)$  en función del grado de conversión (fracción de material que ha reaccionado) y consideramos que dicha función es de la forma:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad [6]$$

la ecuación [3] puede escribirse:

$$\log(-dw/dt) = \log A + n \log(1 - \alpha) - (E/2,3 RT) \quad [7]$$

La representación del logaritmo de las velocidades de degradación frente al logaritmo de  $(1 - \alpha)$  para cada temperatura dá lugar a líneas rectas de pendientes  $m = n$  que nos permite calcular directamente el Orden de la Reacción (Fig. 7 ).

Por último representando el logaritmo de las velocidades de degradación frente a la inversa de la temperatura absoluta cuando " $\log(1 - \alpha)$ " sea igual a cero (intersecciones sobre el eje  $\log(-dw/dt)$  de la ecuación 7), resulta un método para evaluar la Energía de Activación (pendiente de la recta) y el Factor Preexponencial (ordenada en el origen) (fig.8).

### 2.5.3. Métodos no Isotérmicos.

Como ya indicábamos anteriormente los métodos no isotérmicos basados en datos obtenidos por Termogravimetría Dinámica, presentan grandes ventajas sobre los métodos isotérmicos para el cálculo de las constantes cinéticas. Sin embargo, el cálculo ma



$\log (dw/dt)$

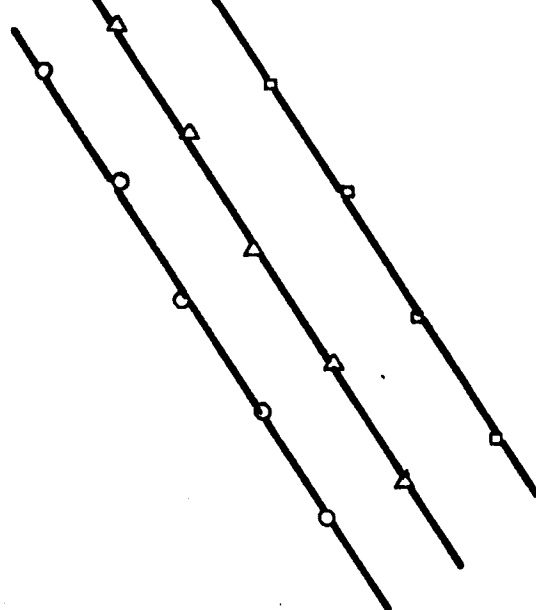


fig. 6

$1/T \text{ } ^\circ K$

- (O) Grado de conversión 0,8  
(Δ) " " 0,6  
(□) " " 0,5

Representación gráfica de la ecuación (5) para el  
cálculo de la Energía de Activación

$\log (dw/dt)$

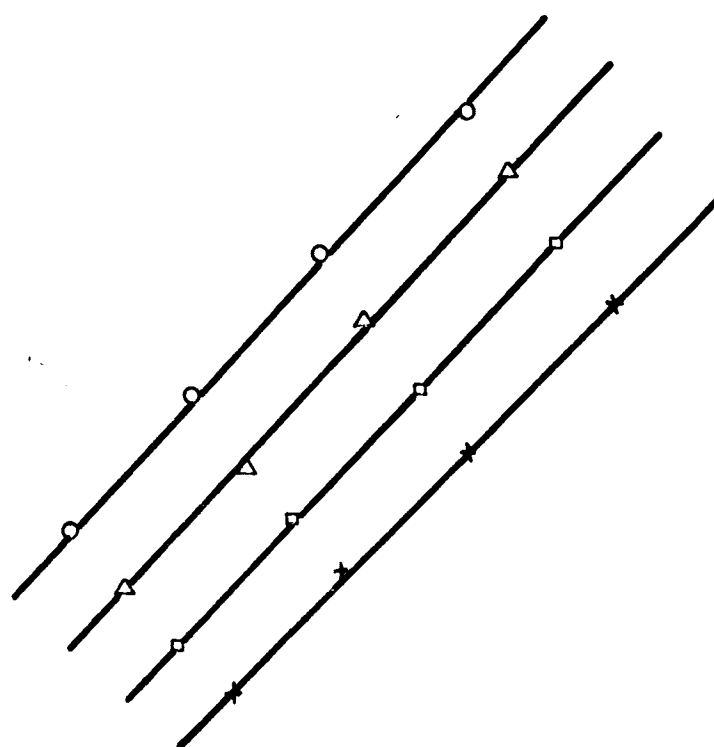
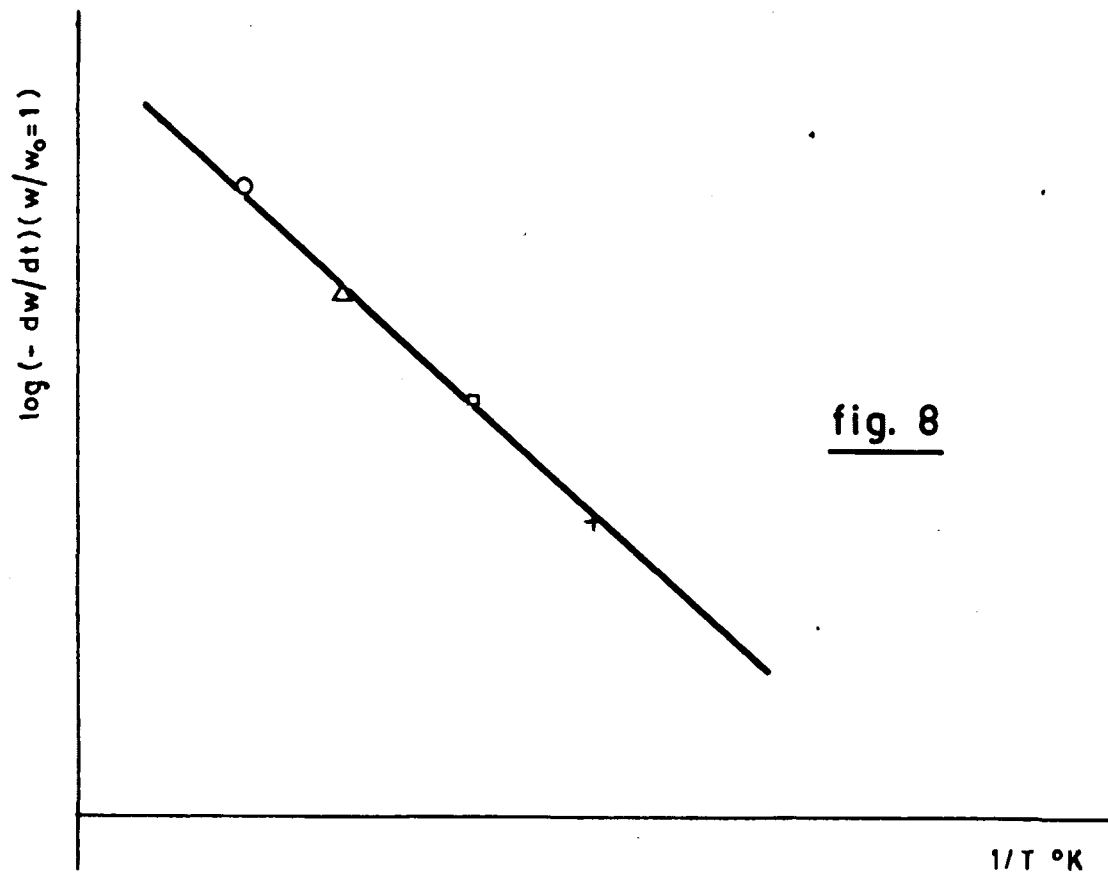


fig. 7

$\log (1-\alpha)$

- (O) Temperatura 420 °C  
(Δ) " 415 °C  
(□) " 410 °C  
(x) " 405 °C



(O)	Grado de conversión	0,8
(Δ)	"	0,6
(□)	"	0,5
(x)	"	0,3

Representación gráfica de la ecuación(7) para el cálculo de la  
Energía de Activación y el Factor de Frecuencia

temático es más complejo y las experiencias que sirven de base para dichos cálculos están sujetas a errores mayores, a menos que se realicen con aparatos muy especiales.

Todos los métodos no isotérmicos aparecidos en la bibliografía tienen un fundamento común y solo se diferencian en las aproximaciones que establecen al integrar la ecuación de velocidad. En efecto, sea una reacción de descomposición de tipo general, su ecuación de velocidad puede expresarse por la ecuación (método isotérmico)

$$- (d\alpha/dt) = k f(\alpha) \quad [1]$$

Dónde  $k$  es la constante de velocidad que puede expresarse por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp. (-E/RT) \quad [2]$$

Por otra parte en la Termogravimetría Dinámica la temperatura se incrementa linealmente:

$$T = T_0 + \beta t \quad [3]$$

$$dT = \beta dt \quad [4]$$

Sustituyendo [2] y [4] en [1] llegamos a la ecuación diferencial de la cinética de la reacción. En efecto:

$$(d\alpha/f\alpha) = (A/\beta) \exp.(-E/RT) dT \quad [5]$$

La integración de esta ecuación podría permitir el cálculo inmediato de las constantes cinéticas de la reacción. Pero los problemas surgen precisamente al intentar integrarla, ya que de inmediato

nos encontramos con dos grandes dificultades:

- 1º) Generalmente la forma analítica de la función  $f(\alpha)$  es desconocida ya que cada sistema tiene su función característica, por lo cual hemos de acudir a aproximaciones más o menos válidas.
- 2º) La parte derecha de la ecuación [5] no puede integrarse de forma finita.

En cuanto al conocimiento de la forma analítica de la función  $f(\alpha)$  numerosos investigadores la han determinado utilizando modelos empíricos. La forma más generalizada para las reacciones de degradación es:

$$f(\alpha) = \alpha^a (1 - \alpha)^b \quad [6]$$

dónde a y b son dos constantes llamadas factores de homogeneidad del sistema.

La forma más simple de la ecuación [6] resulta cuando  $a = 0$ . En este caso dicha ecuación tiene la misma forma que la de una reacción homogénea de orden  $b$ , por lo tanto  $b$  puede considerarse como el orden aparente de la reacción, con lo cual la ecuación [6] puede escribirse:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad [7]$$

Según M.T. Trambouze y B. Imelik la función [7] es la forma más simple para la disociación de sólidos.

Otro caso simplificado de la ecuación [6] resulta cuando b es igual a 0, entonces la función solo depende del grado de disociación, quedando:

$$f(\alpha) = \alpha^a \quad [8]$$

Diferentes autores han calculado los valores de a - más usuales que resultan ser:  $a = 1$  y  $a = 2/3$ .

Considerada la forma más probable de la -- función f(α) la ecuación:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n$$

la integral de la parte izquierda de la ecuación [5] sería:

$$F(\alpha) = - \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = - \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{(1-n)} \text{ si } n \neq 1 \quad [9]$$

$$F(\alpha) = - \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = - \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1}{\ln(1-\alpha)} \text{ si } n = 0 \quad [10]$$

Como la parte derecha de la ecuación [5] - no puede integrarse de una manera rigurosa se hace - el cambio de variable  $x = -E/RT$  y admitiendo que  $T_0$  es lo bastante bajo para que el límite inferior sea despreciable, la ecuación [5] puede expresarse de la forma:

$$F(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \left[ - \frac{\exp.(x)}{x} + - \frac{\exp.(x)}{x} dx \right] = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad [11]$$

En dónde  $p(x)$  incluye la integral exponencial que ha sido tabulada por C. Doyle (44).

. Hay algunas series de expansiones y aproximaciones para la función  $p(x)$  que han sido utilizadas por diversos autores (44,60,86, ), que han dado lugar a otros tantos métodos aproximados de evaluar las constantes cinéticas. Estos métodos los podemos clasificar en tres grupos:

1º Métodos Integrales.

2º Métodos Diferenciales.

3º Métodos Diferencial-diferenciales.

#### Métodos Integrales.

Los primeros trabajos sobre evaluación de -- Constantes Cinéticas por Termogravimetría Dinámica -- fueron realizados por Van Krevalen's, Van Heerden y -- Huntjens (4), los cuales proponen una ecuación aproximada para la determinación gráfica del Orden de la -- Reacción ( realmente el método solo diferencia entre reacciones de orden 0, 1 ó 2). En efecto: considerada la ecuación general de degradación de la forma (5) y suponiendo que la función  $f(\alpha)$  es de la forma:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

dicha ecuación se transforma en:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp. (-E/RT) dT \quad [12]$$

para integrar la parte derecha de la ecuación anterior introducen una temperatura  $T_m$  (temperatura abso-

luta a la máxima velocidad de degradación) y suponen que la degradación transcurre enteramente entre los límites de temperatura:

$$0,9 T_m < T < 1,1 T_m$$

Considerada dicha temperatura, la exponencial puede - escribirse de la forma:

$$\exp. (-E/RT) \approx \left[ \exp. (T_m/T) \right]^{E/RT_m} \approx \left[ b (T/T_m) \right]^{E/RT_m} \quad [14]$$

dónde

$$b = 1/e = 0.368$$

sustituyendo en [13]

$$- \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \left[ (b/T_m) \right]^{E/RT_m} T^{E/RT_m} dT \quad [15]$$

su integración conduce a:

$$- \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \left[ (b/T_m) \right]^{E/RT_m} \frac{T^{E/R(T_m + 1)}}{(E/R)(T_m + 1)} \quad [16]$$

tomando logaritmos

$$- \ln \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \ln \left[ \frac{A}{\beta} \left[ (b/T_m) \right]^{E/RT_m} \frac{1}{(E/R)(T_m + 1)} \right] + \frac{E \ln T}{R(T_m + 1)} \quad [17]$$

ahora bien, los valores de:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = I$$

varían según el orden de la reacción así:

$\underline{n}$	$\underline{I}$
0	$I_0 = \alpha$
1	$I_1 = -\ln(1 - \alpha)$
2	$I_2 = \left[ 1/(1 - \alpha) \right] - 1$

Entonces el Orden de la Reacción se calcula rá de manera que la representación del ln I frente a ln T origine una recta, el valor de la pendiente de dicha recta permitirá calcular la Energía de Activación. Fig. 9

Schnitzer (49), Turner y colaboradores (65), modifican el método de V. Krevelen's, aproximándola para ecuaciones de orden 2 y 3.

C. D. Doyle y colaboradores (44,60,86) han propuesto unos métodos integrales para la evaluación de las constantes cinéticas que han sido y lo son aún muy utilizados. En efecto, considerada la ecuación general [5] su integración conduciría a la ecuación:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE}{PR} \exp.(-E/RT) dT = \frac{AE}{PR} p(x) \quad [18]$$

para integrar la función p (x) introducen varias aproximaciones las más empleadas son:

a) consideran que:

$$\log p(x) \cong -2.315 + 0.457 x \quad 18a$$

válida para:  $-20 \gg x \gg -60$ , con un error máximo del 3%.

b) Consideran los dos primeros términos de una expan-



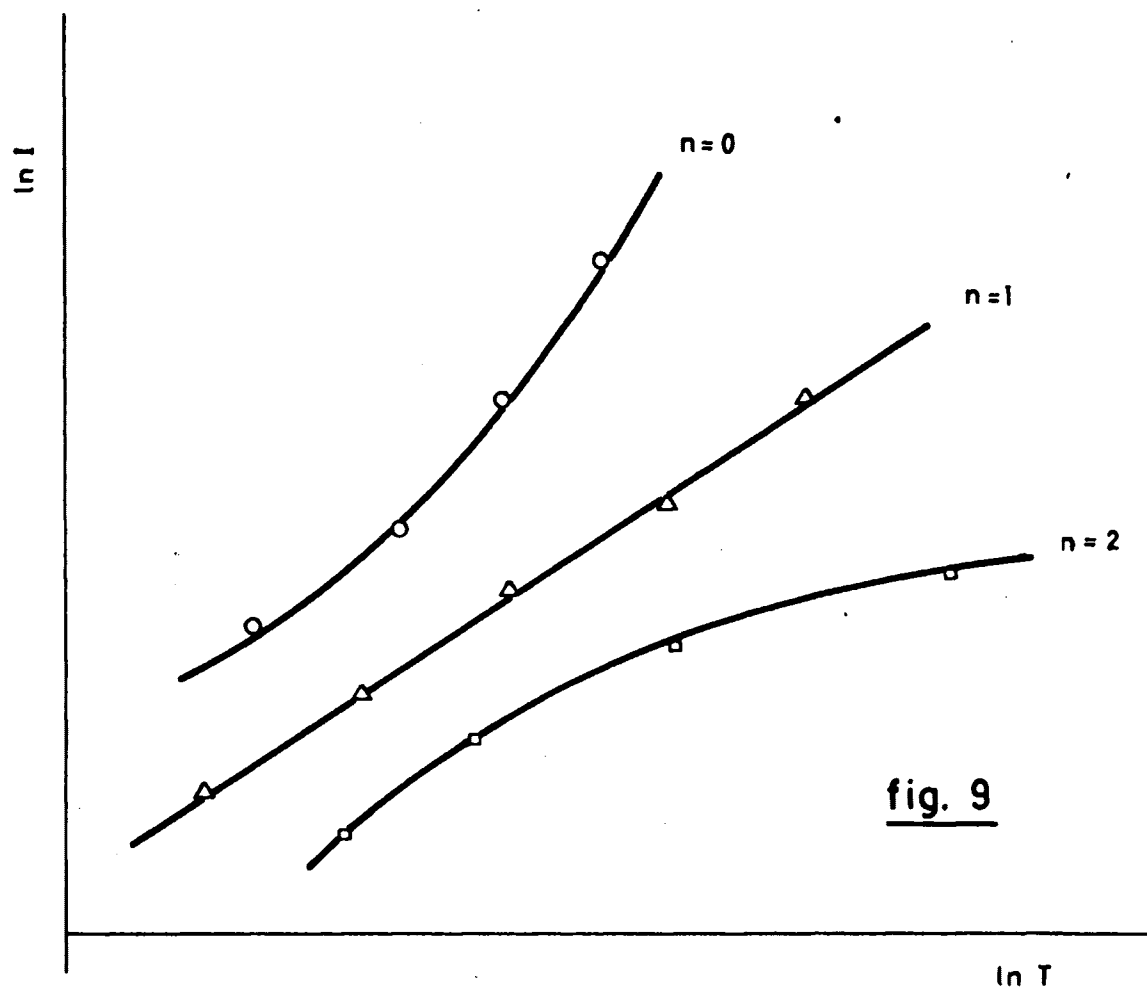


fig. 9

Representación gráfica de la ecuación (17) para el cálculo de la Energía de Activación

si6n asint6tica definida por:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \quad [18b]$$

d6nde

$$x = E/RT\alpha \quad y \quad u = E/RT$$

La funci6n p(x) fue tabulada por C.D. Doyle y Akahira, para valores de x comprendidos entre 10 y 50 que son los valores mas frecuentes para pol6meros.

H.H. Horowitz y G. Metzger (75) para poder integrar la parte derecha de la ecuaci6n [5] de una forma finita introducen una expansi6n asint6tica de 1/T, definida por:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s + \theta} = \frac{1}{T_s(1+\theta/T_s)} = \frac{1}{T_s} - \frac{\theta}{T_s^2} \quad [19]$$

v6lida cuando  $\theta < T_s$

donde  $\theta = T - T_s$  y  $T_s$  es una temperatura tal en la -- que se cumple:

$$w_r/w_o = 1/e$$

Por otra parte consideran que la forma anal6tica de la funci6n  $f(\alpha)$  es de la forma:

$$f(\alpha) = w_r^n$$

para  $n = 1$  se obtiene previa integraci6n la ecuaci6n:

$$\ln \ln (w_o/w) = E \theta / RT_s^2 \quad [20a]$$

o bien:

$$\log \log (w_0/w) = E \theta / 2.3 RTs^2 \quad [20b]$$

representando el  $\log \log (w_0/w)$  frente a  $\theta$  se obtiene una línea recta de pendiente  $m = E/2.3 RTs^2$  que permite el cálculo de la Energía de Activación (Fig. 10).

La ecuación propuesta solo es válida para reacciones de orden 1, en caso contrario se tienen -- que introducir nuevas aproximaciones y la ecuación -- [20a] se complica enormemente.

Una vez que se ha determinado el valor de E, puede calcularse el Factor Preexponencial por la expresión:

$$A = \frac{E}{RTs^2} \frac{1}{\exp. (-E/RT)} \quad [22]$$

Coats y Redfern (88) consideran que la forma analítica más general de la función  $f(\alpha)$  es:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

con lo que la ecuación [5] se transforma en:

$$\int_1^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp. (-E/RT) dT$$

Para integrar la parte izquierda desarrojan la expresión  $(1 - \alpha)^n$  de forma que:

$$\int_1^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \alpha + \frac{n}{2} \alpha^2 + \frac{n(n+1)}{6} \alpha^3 + n \frac{(n+1)(n+2)}{24} \alpha^4 \quad [23]$$

para valores de  $\alpha < 0.3$ , todos los términos excepto el

primero pueden despreciarse con lo que la ecuación -- anterior se simplifica a:

$$\int_1^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \approx \alpha$$

Por otra parte, la integración aproximada -- de la parte derecha de la ecuación [5] conduciría a -- la expresión:

$$\int_0^{\tau} \exp.(-E/RT) dT \approx \frac{ART^2}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] \exp.(-E/RT) \quad [24]$$

con lo cual,

$$\alpha = \frac{A RT^2}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] \exp. (-E/RT) \quad [25]$$

Representando los valores de  $\log \alpha/T^2$  frente a  $1/T$  para valores bajos de  $\alpha$  ó cuando  $n = 0$ , se tiene una línea de pendiente:  $m = -E/2.3R$  que permite calcular la Energía de Activación. (Fig.11).

Para valores de  $\alpha$  altos o bien para un Orden de Reacción distinto de 0 la ecuación [25] se transforma en:

$$n = 1 \quad \ln \frac{(1-\alpha)}{T^2} = \frac{AE}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] \exp.(-E/RT) \quad [26]$$

$$n \neq 1 \quad \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n) T^2} = \frac{AR}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] \exp.(-E/RT) \quad [27]$$

Osawa (89) propone un método para el cálculo de las Constantes Cinéticas, utilizando para integrar la parte derecha de la ecuación [5] la aproximación --

$\log \cdot \log (w/w_0)$

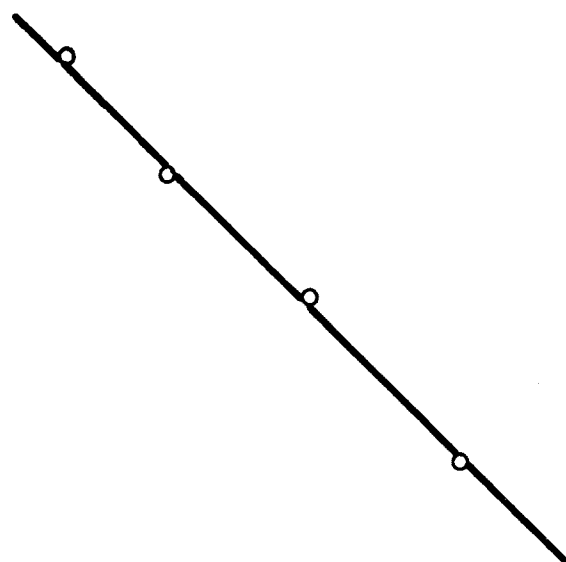


fig. 10

Representación grafica de la ecuacion (20b) para el cálculo<sup>θ</sup> de la Energia de Activación

$\log \alpha / T^2$

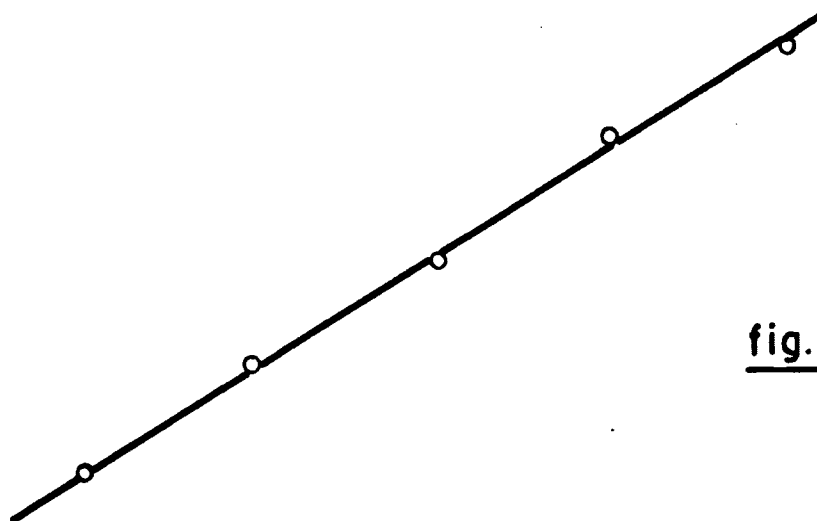


fig. 11

Representación grafica de la ecuación(25) para el cálculo de la Energia de Activación  $1/T$  °K

de C.D. Doyle. En efecto:

$$\int_1^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE}{\beta R} p(x)$$

consideran una nueva función  $F(\alpha)$ , definida por

$$F(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad [28]$$

Los valores de  $p(x)$  lo calcula mediante la aproximación:

$$\log p(x) \cong -2,3 - 0,456 E/RT \quad [29]$$

válida para valores de  $x = E/RT \gg 20$ , tomando logaritmos y sustituyendo el valor de  $p(x)$  tendremos:

$$\log F(\alpha) = \log \frac{AE}{R} - 2,3 - 0,456 \frac{E}{RT} - \log \beta \quad [30]$$

Representando los  $\log \beta$  frente a  $1/T$  para un determinado grado de conversión se tiene una recta de pendiente  $m = -0,456 E/R$  y de ordenada en el origen --  $b = \log(AE/R) - 2,3$ , que permite calcular el Factor Preexponencial y la Energía de Activación para cada grado de conversión. ( Fig 30).

Leo Reich y colaboradores han propuesto varias ecuaciones aproximadas para la evaluación de los parámetros cinéticos. El primer método integral (74) permite el cálculo rápido de la Energía de Activación a partir de los datos termogravimétricos obtenidos de dos termogramas realizados a velocidades de calentamiento diferentes. Dicha ecuación la obtienen por integración de la ecuación [5] considerando válida la -

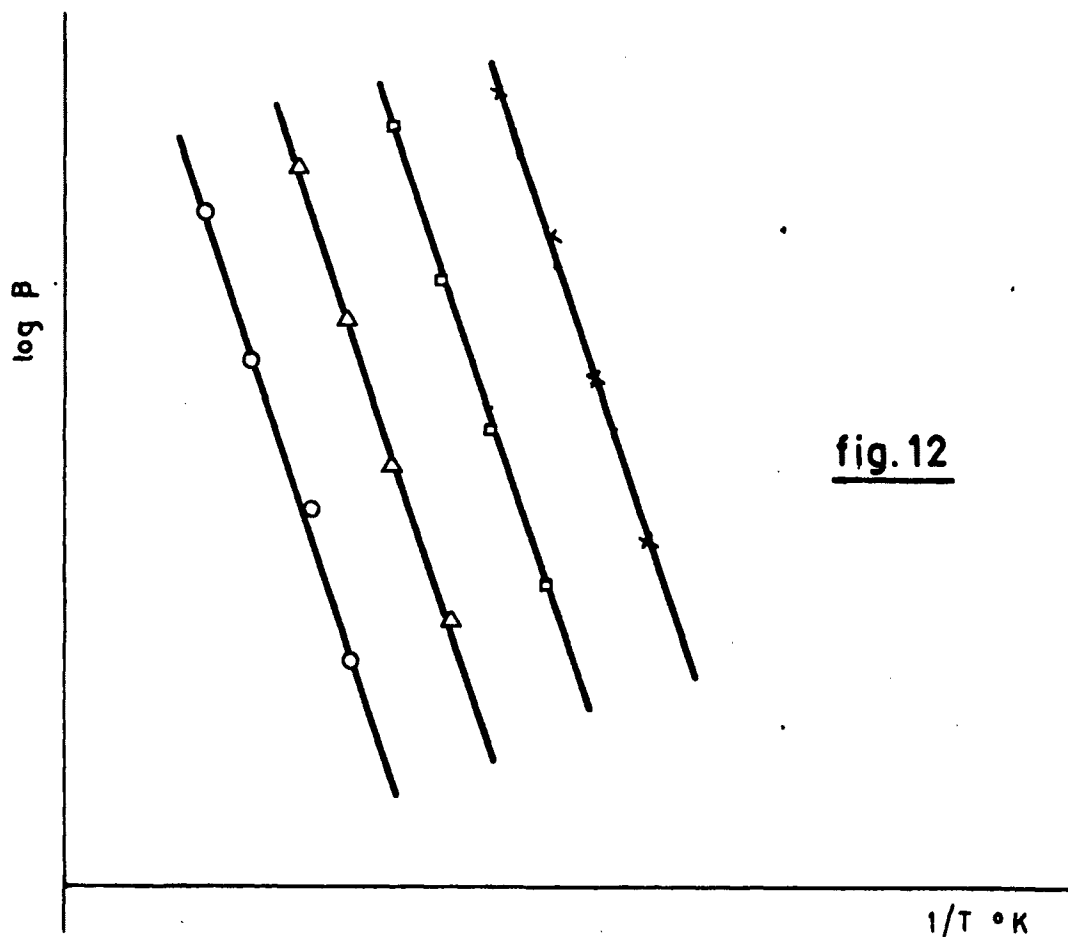


fig. 12

(O)	Grado de conversión	0,9
( $\Delta$ )	" "	0,7
( $\square$ )	" "	0,5
(x)	" "	0,3

Representación gráfica de la ecuación (30) para el cálculo de la Energía de Activación y Factor de Frecuencia

aproximación de Horowitz-Metzger. En efecto la ecuación integrada es:

$$E = \frac{2.3 R \log \left[ \left( \frac{P_1}{P_2} \right) \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^2 \right]}{\left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]} \quad [31]$$

donde  $T_1$  y  $T_2$  son dos temperaturas en las que la pérdida de masa es la misma para las dos velocidades de calentamiento.

Este método presenta las siguientes ventajas:

- 1º Gran rapidez:
- 2º No es necesario conocer el Orden de la Reacción.
- 3º Sólo son necesarios datos obtenidos de la curva T.G.
- 4º No es necesaria representación gráfica alguna.
- 5º Pueden obtenerse valores de  $E$  para distintos grados de conversión. Lo cual es muy interesante sobre todo si la reacción es compleja y hay variación en las constantes cinéticas.

Sin embargo entre otras, presenta las siguientes desventajas:

- 1º No permite determinar el Orden de la Reacción.
- 2º Se requieren dos termogramas realizados a velocidad de calentamiento diferente.
- 3º Presenta un error relativo en el valor de  $E$  que puede llegar al 10%.

Otro método propuesto por L. Reich (78) para el cálculo del Orden de la Reacción, se basa en datos obtenidos por Termogravimetría Dinámica a distin-



tas velocidades de calentamiento. En efecto define n por la expresión:

$$n = Ar/Aw \quad [32]$$

donde

$$Ar = \int_{T_1}^{T_2} \ln (dw/dT)_1 dT - \int_{T_1}^{T_2} \ln (dw/dT)_2 dT \quad [32a]$$

$$Aw = \int_{T_1}^{T_2} \ln w_1 dT - \int_{T_1}^{T_2} \ln w_2 dT \quad [32b]$$

Ar = Area comprendida entre las curvas T.G.D. a dos velocidades de calentamiento distintas y entre dos temperaturas dadas.

Aw = Area comprendida entre las curvas T.G. a dos velocidades de calentamiento distintas y entre dos temperaturas dadas.

$(dw/dt)_1$  = Curva de velocidad de degradación entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  a la velocidad de calentamiento 1°.

$(dw/dt)_2$  = Curva de velocidad de degradación entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  a la velocidad de calentamiento 2°.

$w_1$  = Curva de pérdida de peso entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  a la velocidad de calentamiento 1°.

$w_2$  = Curva de pérdida de peso entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  a la velocidad de calentamiento 2°.

Las áreas Ar y Aw se calculan por integración gráfica (Fig. 13 y 14).

Una vez determinado el Orden de la Reacción puede calcularse la Energía de Activación y el Factor

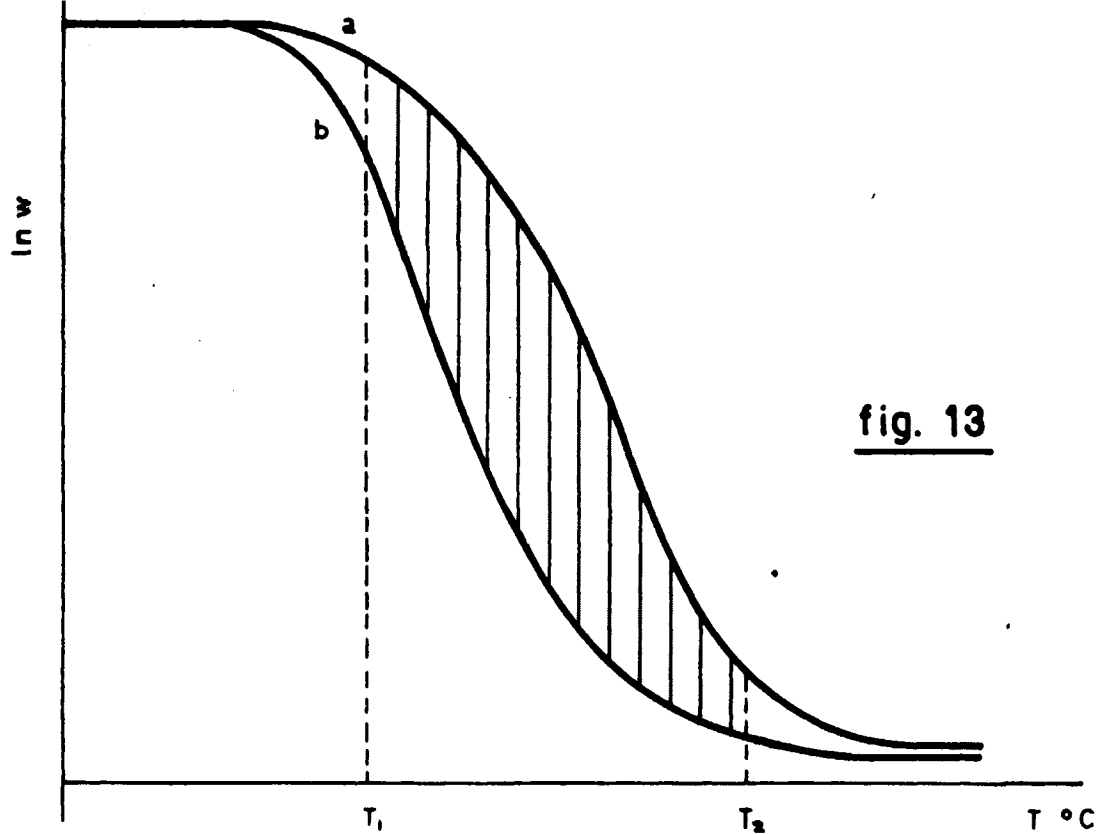


fig. 13

(a) Curva T.g. a vel. calent.  $\beta_1$

(b) " " " "  $\beta_2$

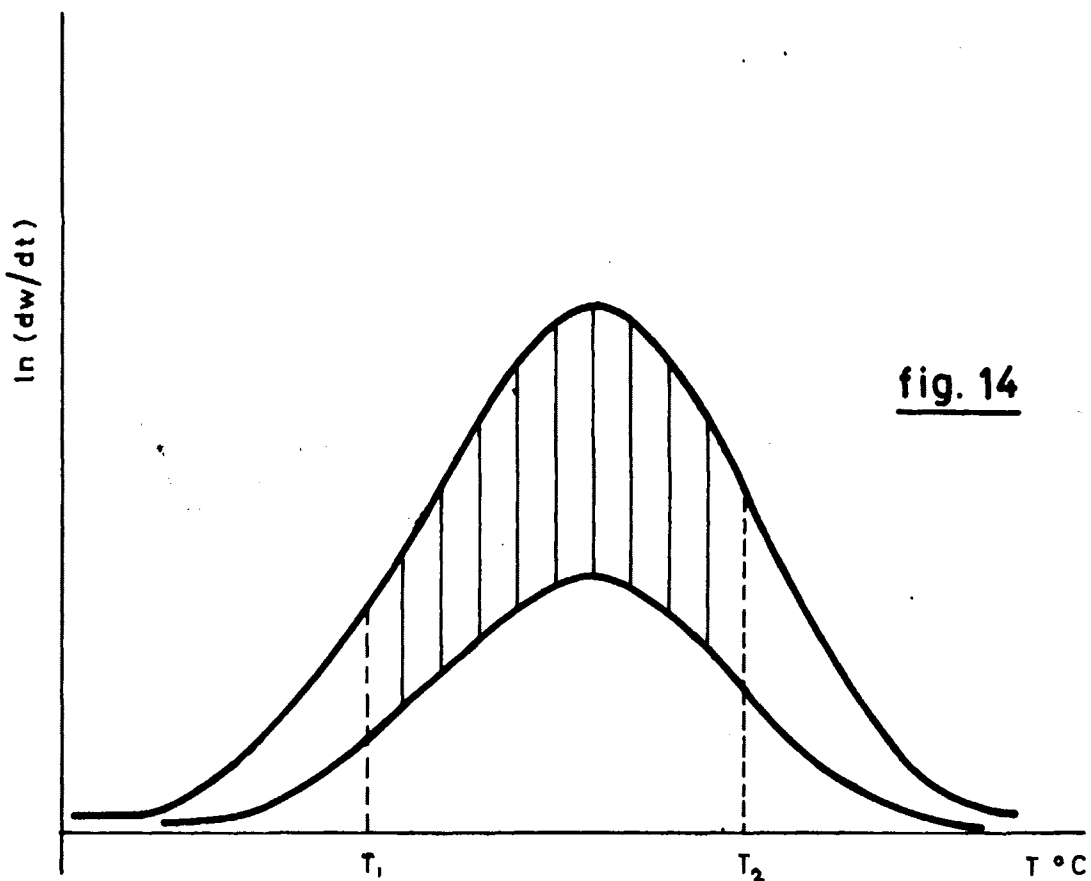


fig. 14

(a') Curva T.g.D. a vel. calent.  $\beta_1$

(b') " " " "  $\beta_2$

Preexponencial por el método general. En efecto diferenciando la ecuación [5] y tomando logaritmos se llega a la expresión:

$$- \log (dw/dt) = \log A - E/2,3 RT + n \log w \quad [33]$$

Representando  $\log (dw/dt) - n \log w$  frente a  $1/T$  se tiene una línea recta de pendiente  $m = -(E/2,3R)$  y ordenada en el origen  $b = \log A$ , que permite respectivamente el cálculo de la Energía de Activación y del Factor Preexponencial (Fig. 15).

Leo Reich y Lee Levi (90) proponen otros métodos para cálculo de  $E$  y  $n$  a partir de datos termogravimétricos obtenidos a distintas velocidades de calentamiento y de termogramas obtenidos a velocidades de calentamiento variables. En efecto tomando logaritmos en la ecuación [5] obtenemos la expresión:

$$\log (dw/dT) = \log A - \log P - E/RT + n \log w \quad [34]$$

o bien para cada velocidad de calentamiento:

$$\log (dw/dT)_i = \log A - \log P_i - E/RT + n \log w_i \quad [35]$$

Considerando un valor constante de  $(dw/dT)$  para todos los termogramas a distinta velocidad de calentamiento y restando se obtiene la expresión:

$$\frac{\Delta \log P}{\Delta (1/T)} = \frac{n \Delta \log w}{\Delta (1/T)} - \frac{E}{2,3 R} \quad [36]$$

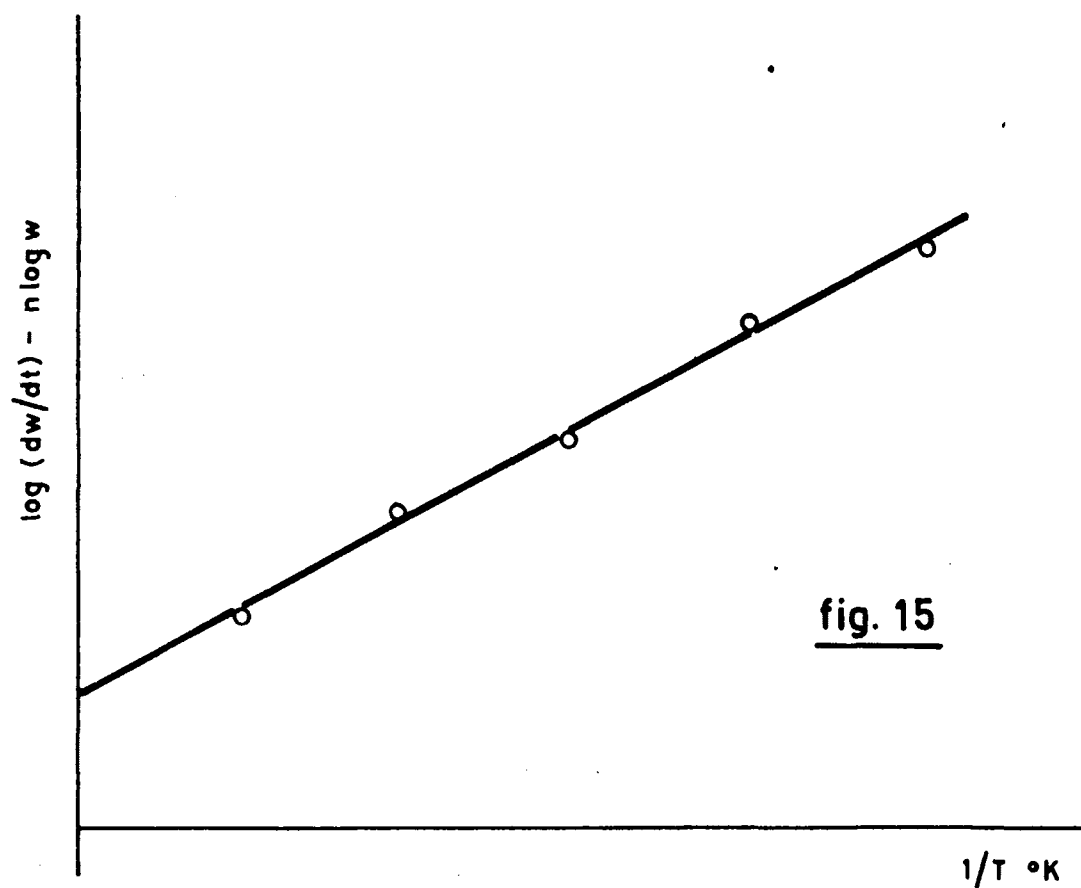


fig. 15

Representación gráfica de la ecuación (33) para el cálculo de la Energía de la Activación y del Factor de Frecuencia

El método consiste pues en obtener valores de  $\underline{w}_1$  y  $\underline{T}_1$  para un mismo valor de  $(dw/dt)$ , en cada termograma realizado a distinta velocidad de calentamiento.

La representación del  $\underline{[\log (P_1/P_2)/(1/T_1-1/T_2)]}$  frente a  $\underline{[\log (w_2/w_1)/(1/T_1-1/T_2)]}$ , da una línea recta de pendiente  $\underline{n}$  y de ordenada en el origen  $b = \underline{-E/2.3R}$  que permite calcular el Orden de la Reacción y la Energía de Activación (Fig. 16).

Leo Reich (87) deduce así mismo una ecuación para todos los casos en que el Orden de la Reacción - sea conocido. Así cuando  $\underline{n \neq 1}$  la ecuación para calcular la Energía de Activación y el Factor Preexponencial es:

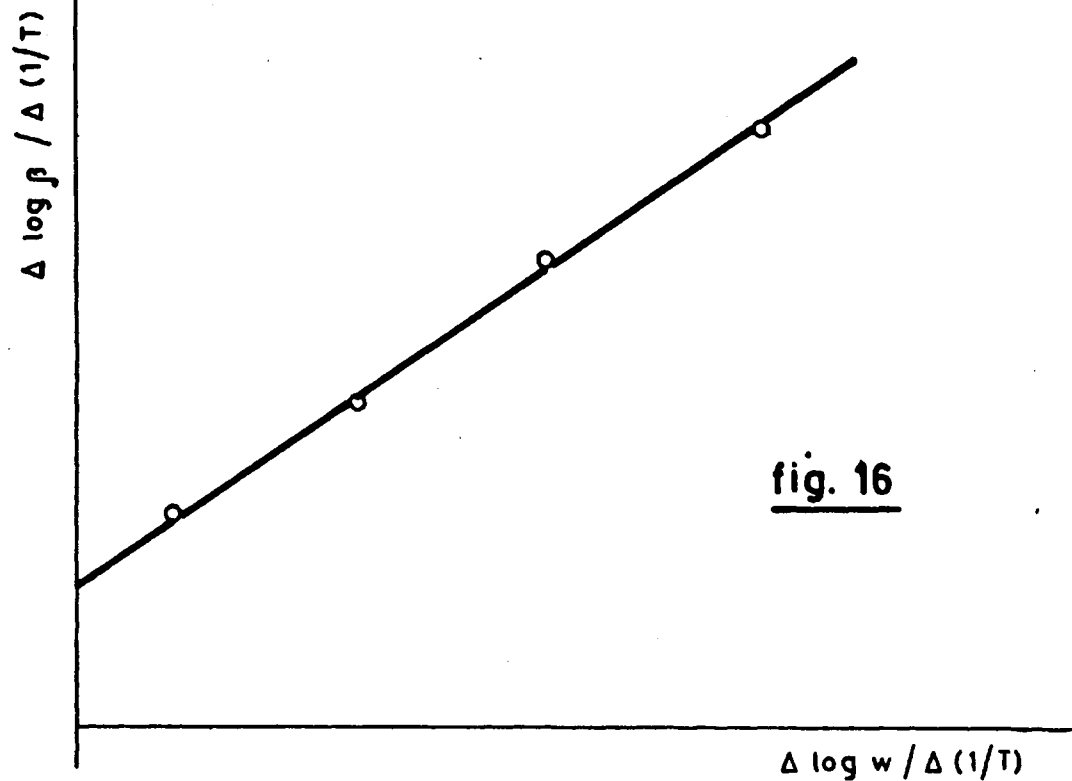
$$\ln \left[ \frac{1}{n-1} \left( \frac{w_m^{n-1}}{w_m^{n-1}} - \frac{w^{n-1}}{w^{n-1}} \right) \right] = \frac{E}{RT} + \ln \left[ \frac{A}{P} (T-T_m) \right] \quad [37]$$

La representación de la ecuación anterior da lugar a una línea recta de ordenada en el origen  $b = \underline{\log \frac{A}{P}(T-T_m)}$  y de pendiente  $m = \underline{E/2.3R}$ , que permite calcular respectivamente el Factor de Frecuencia y la Energía de Activación. ( Fig. 17).

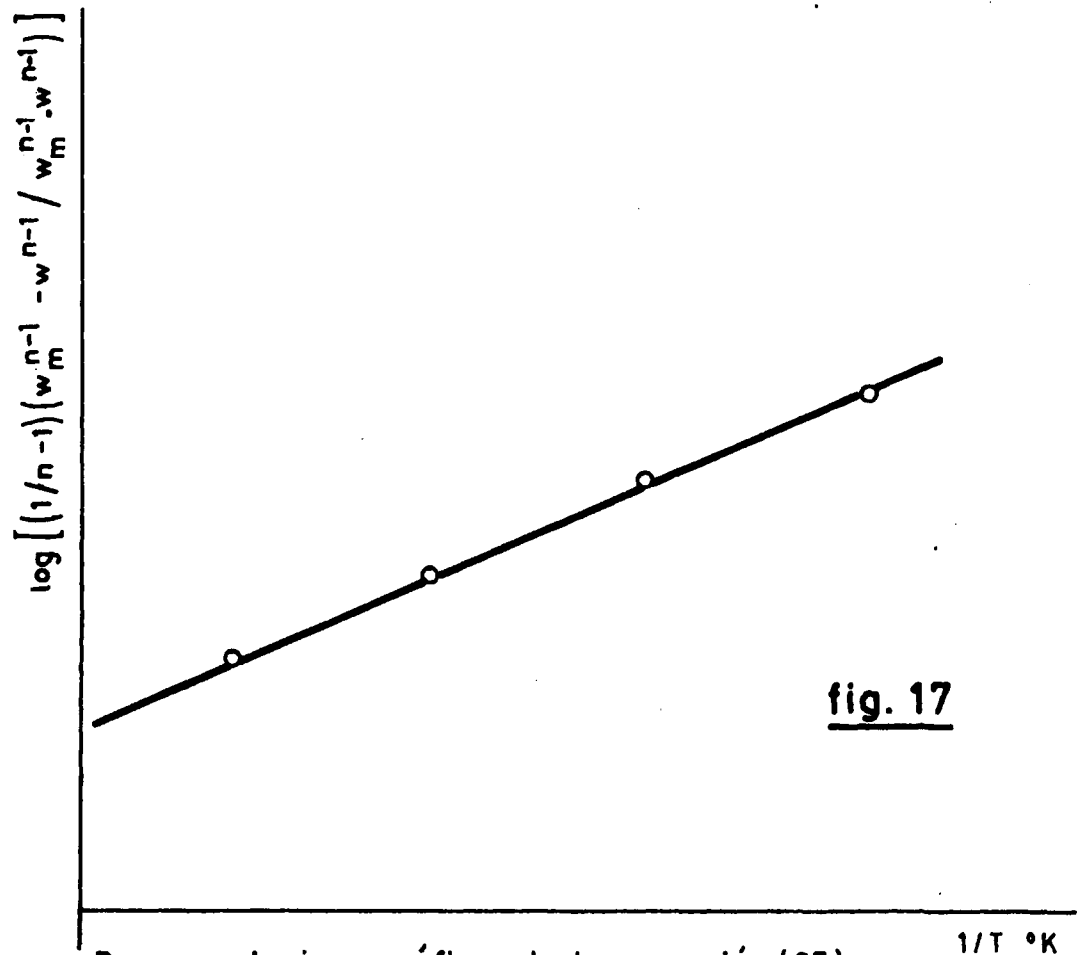
La ecuación [37] se simplifica notablemente para Orden de Reacción de 1 ó de 0, obteniéndose respectivamente las ecuaciones:

$$n = 1 \quad \ln \ln (w_m/w) = -(E/RT) + \ln (A/P)\Delta T \quad [38]$$

$$n = 0 \quad \ln (w_m/w) = -(E/RT) + \ln (A/P)\Delta T \quad [39]$$



Representación grafica de la ecuación (36) para el cálculo de la Energía de Activación y del Orden de Reacción



Representación gráfica de la ecuación (37) para el cálculo de E y A

Este método tiene la ventaja de no utilizar datos T.G.D.

También Leo Reich (99) propone un método gráfico para calcular la Energía de Activación a partir de un solo termograma. La ecuación propuesta ya integrada es:

$$\log [Au/T^3] = - (E/2.3 RT) + \log D F \quad [40]$$

dónde:

$$Au = \int_0^T adT \quad D = AR/\beta E \quad F = \frac{C}{1+(n\alpha/2)}$$

y a su vez:

$$C = \left[ 1 - (2RT/E) \left( \frac{E/RTa+3}{E/RTa+4} \right) \right] \left[ \frac{E}{(RTa+3)^{-1}} \right]$$

Ta = Temperatura media del intervalo de degradación.

Los valores de Au se consiguen para cada temperatura mediante un planímetro (Fig. 18).

Representando los valores de log Au/T<sup>3</sup> frente a 1/T, se obtiene una línea recta de pendiente  $m = -(E/2.3R)$ , a partir de la cual puede calcularse la Energía de Activación (Fig. 19). La ecuación [40] - sólo es válida para valores de  $\alpha \leq 0.20$ , para porcentajes altos dicha ecuación no se cumple rigurosamente.

Leo Wall y J. Flynn (94) proponen un método rápido para el cálculo de la Energía de Activación a partir de datos termogravimétricos. En efecto conside

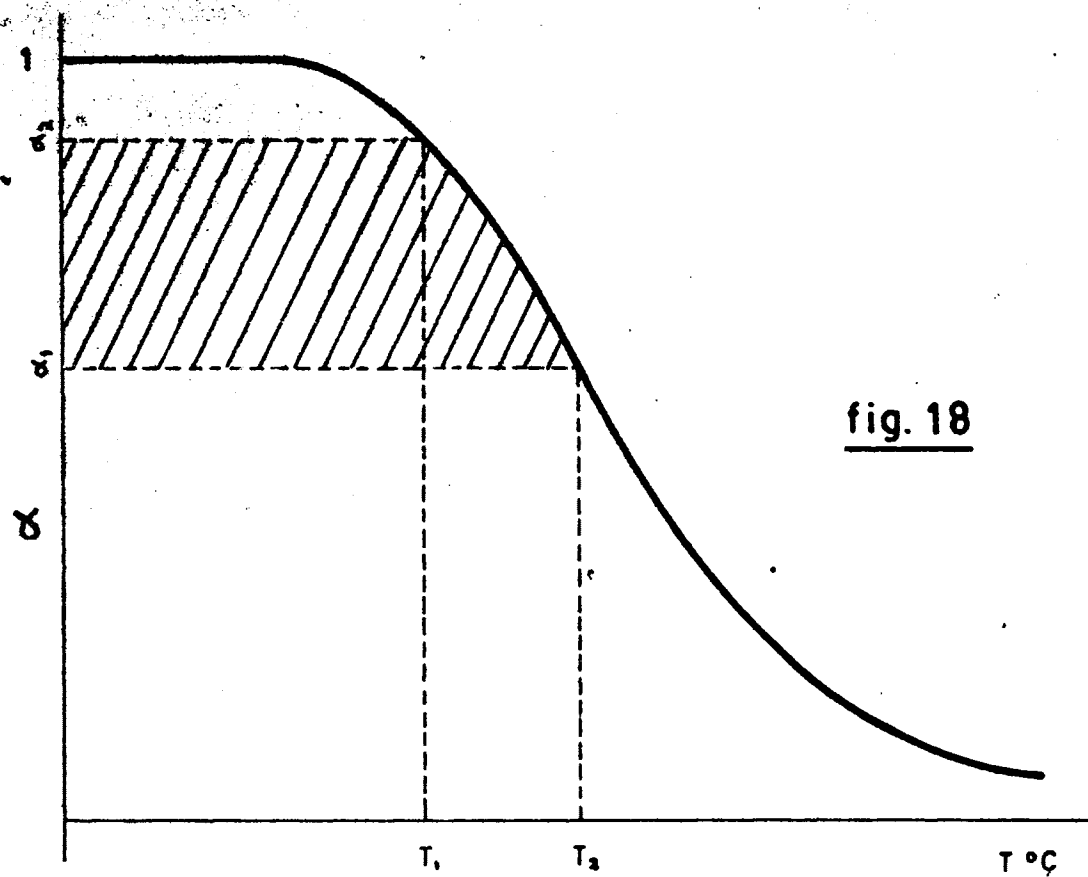


fig. 18

Curva Termogravimétrica directa

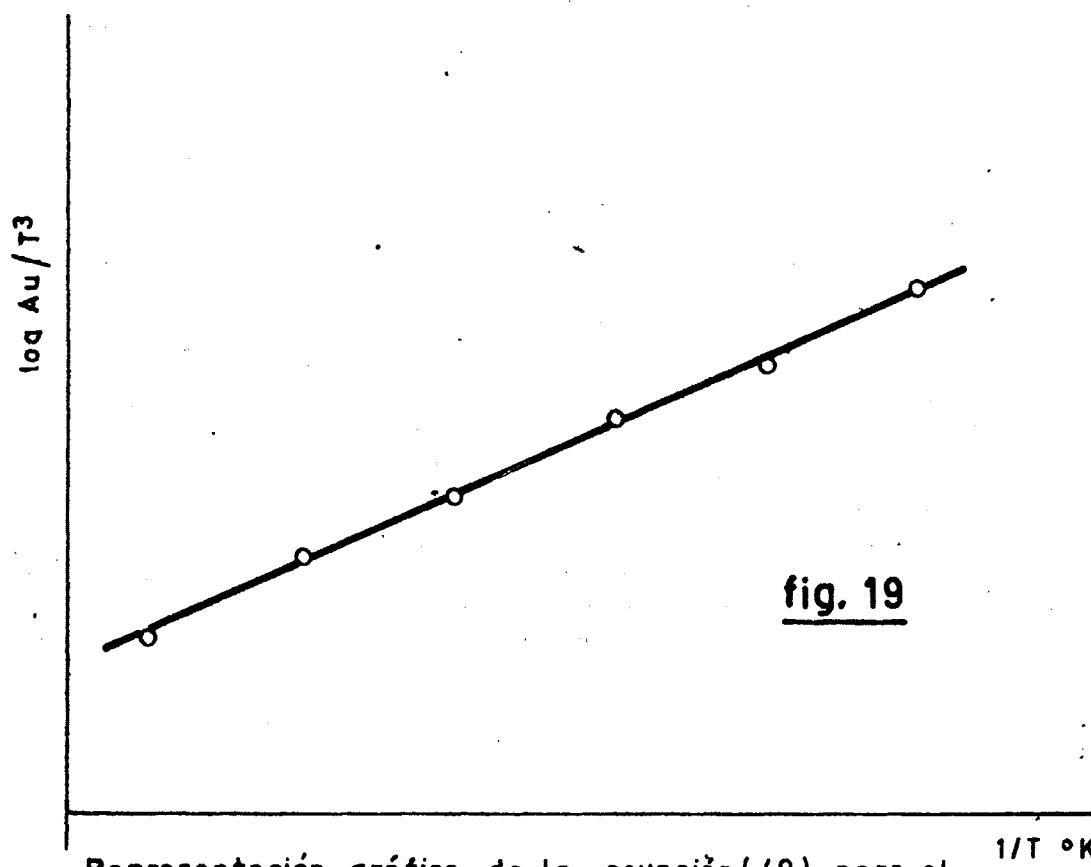


fig. 19

Representación gráfica de la ecuación(40) para el  
cálculo de la Energía de Activación



rando la ecuación general [5] y suponiendo que  $\underline{A}$ ,  $-f(\alpha)$  y  $\underline{E}$  son independientes de la temperatura y  $\underline{A}$  y  $\underline{E}$  son independientes a su vez de  $\alpha$ , la integración de dicha ecuación conduciría a la ecuación aproximada:

$$E \cong - 4.35 \frac{d \log \underline{P}}{d (1/T)} \quad [41]$$

Representando  $\log \underline{P}$  frente a  $1/T$  para cada grado de conversión, obtenemos líneas rectas de cuya pendiente puede calcularse el valor de la Energía de Activación (Fig. 20). La ecuación es válida para los siguientes valores:

$$10 \leq E/RT \leq 50$$

para valores de  $20 \leq E/RT \leq 60$  el valor de  $-4.35$  se debe sustituir por  $-0.477$ .

J. Zsabó (106) propone un método para el cálculo de las constantes cinéticas, basado en el método de C.D. Doyle, el cual considera la ecuación de degradación de la forma:

$$\int_{\alpha}^1 \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{AE}{R\underline{P}} p(x) \quad [42]$$

Las dos principales dificultades de la aplicación de la ecuación anterior son: el conocimiento de la función  $\underline{f}(\alpha)$  que permita conocer la función  $\underline{g}(\alpha)$ , y la dependencia de la función  $\underline{p}(x)$  tanto de la Energía de Activación como de la Temperatura. C.D. Doyle propone un método aproximado consistente en ensayar una

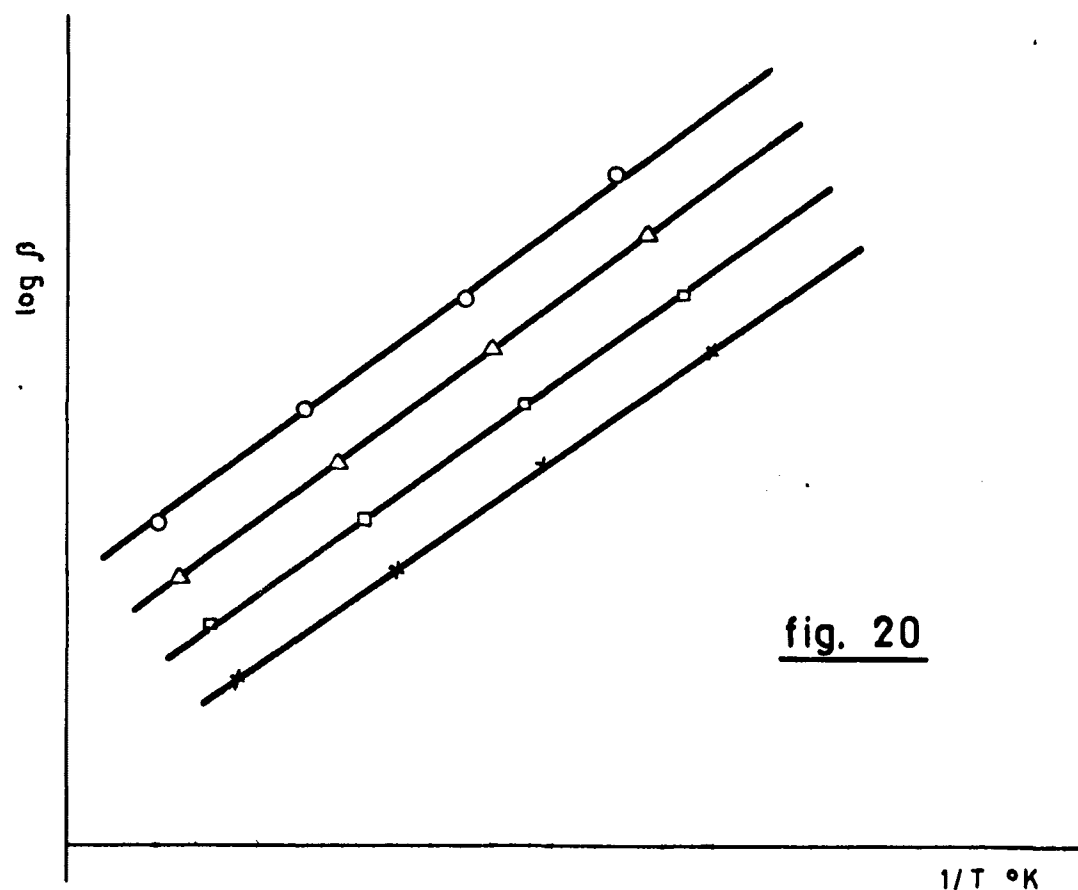


fig. 20

(O)	Grado de conversion	0,95
(Δ)	" "	0,70
(□)	" "	0,60
(x)	" "	0,40

Representación de la ecuación (41) para el cálculo de la  
Energía de Activación

función  $f(\alpha)$  dada y calcular los valores de  $g(\alpha)$  a partir de los datos termogravimétricos. Bajo tales condiciones, se obtiene un valor aproximado de la Energía de Activación a partir de la pendiente del termograma. Con lo cual se puede calcular la curva teórica de degradación mediante la ecuación [42]. Modificando los valores de  $E$  se puede llegar a hacer coincidir la curva teórica y la curva experimental, la Energía de Activación correspondiente será la del proceso estudiado.

J. Szabó simplifica el método de C.D. Doyle, para ello toma logaritmos en la ecuación [42] que se transforma en:

$$\log (AE/RP) = \log g(\alpha) - \log p(x) = B \quad [43]$$

donde  $B$  depende sólo de la naturaleza de la descomposición y de la razón de calentamiento aunque no de la temperatura. El valor de  $g(\alpha)$  se puede calcular a partir de los datos termogravimétricos experimentales siempre y cuando se conozca la forma analítica de la función  $f(\alpha)$ . Análogamente  $p(x)$  puede calcularse para cada temperatura si se conoce la Energía de Activación. La constancia en la diferencia de  $\log g(\alpha) - \log p(x)$  sugiere un método cuantitativo de ensayar la validez de distintas ecuaciones cinéticas. El método consiste en calcular valores de  $B_1$  para diferentes funciones  $f(\alpha)$  y diferentes valores de  $E$  a partir de los datos tabulados de  $p(x)$  y por medio de los valores de  $g(\alpha)$  obtenidos a partir de un valor de ---

f (α) dado y los datos termogravimétricos experimentales. Por medio de la ecuación [42] puede calcularse la desviación standard y su valor mínimo indicará el mejor valor de f (α) y la Energía de Activación correspondiente. La concordancia entre los datos experimentales y los datos teóricos de E puede caracterizarse cuantitativamente por la desviación standard de los valores individuales B<sub>i</sub> frente a su media. En efecto:

$$S = \sqrt{\frac{(\underline{B}_i - \bar{B})^2}{r}}$$

El mínimo de S indica el mejor valor para E, al mismo tiempo dicho valor de S indica la menor o mayor validez de la forma analítica de la ecuación de descomposición escogida.

Una vez conocido el valor de B puede calcularse el Factor Preexponencial por la expresión:

$$\log A = \bar{B} + \log R\cancel{P} - \log E \quad [43]$$

Así mismo puede calcularse la variación de entropía a parente del proceso por la ecuación:

$$S \neq = 2.3 \log (Ah/KT) \quad [44]$$

En la aplicación del método, el primer problema que se presenta es el cálculo de la función g (α) a partir de los datos experimentales suponiendo distintas formas analíticas para la función f (α). El caso más simple es considerar la ecuación f (α) -

de la forma:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^b$$

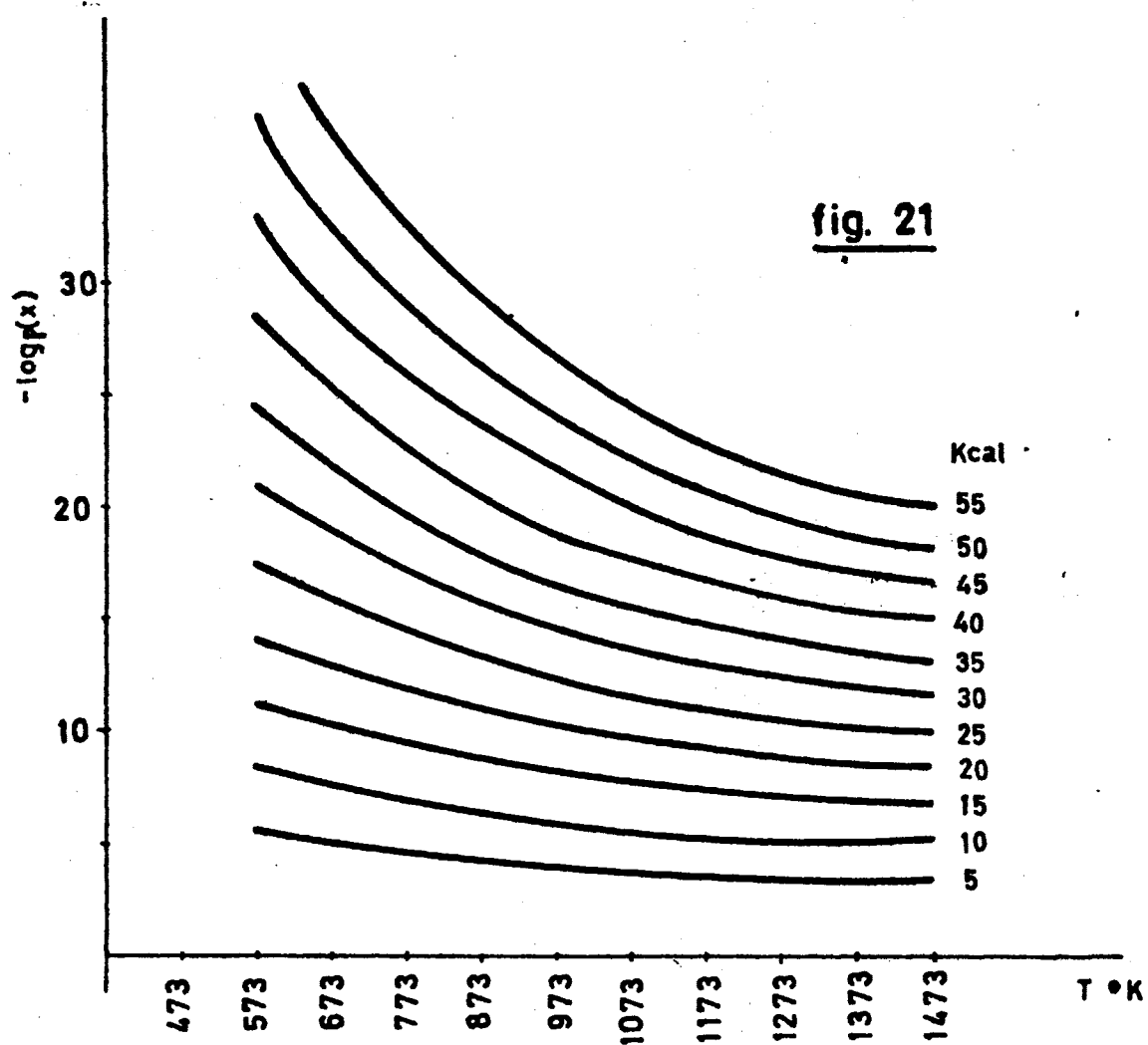
El autor deduce la forma analítica de la -- función  $g(\alpha)$  para valores de  $b$  de 0; 1/3; 1/2; 1 y 2. Así mismo ha tabulado los valores de  $\log p(x)$  para temperaturas comprendidas entre 100 y 430°C y ~~valores~~ valores de  $E$  comprendidos entre 10 y 66 Kcal/mol.

Vladimir Câtava (112) propone un método de evaluación de constantes cinéticas, basado en el método de C.D. Doyle y utilizando el mismo método que J. Zsabó. Para simplificar el método y hacer menos enojosos los cálculos que permitan descubrir la constancia de  $E$  propone una representación gráfica de los valores de  $-\log p(x)$  frente a  $T$  para varias energías de activación (Fig. 21). Las curvas fueron calculadas y registradas mediante un computador. Los valores de --  $g(\alpha)$  para los procesos más probables de degradación los representa en una tabla frente a  $\alpha$ . De esta forma se simplifica notablemente el cálculo.

### Métodos Diferenciales

Los métodos diferenciales se basan en datos obtenidos por Termogravimetría Dinámica Diferencial - (T.G.D.).

H.E. Kissinger (13) propone un método para el cálculo de la Energía de Activación en reacciones de  $n = 1$ . Parte de la ecuación:



Representación de los valores de  $-\log p(x)$   
frente a  $T$  para varias Energías de Activación

$$E/RT_m^2 = (A/P) n (1 - \alpha)_m^n \exp. (-E/RT_m) \quad [45]$$

tomando logaritmos y diferenciando y suponiendo que  $n = 1$  se llega a la ecuación:

$$\frac{d \ln (P/T_m^2)}{d \ln (1/T_m)} = - \frac{E}{R} \quad [46]$$

Representando el  $\log (P/T_m^2)$  frente a  $1/T_m$  para distintas velocidades de calentamiento se obtiene una línea recta de pendiente:  $m = - E/2.3R$  que permite calcular la Energía de Activación (Fig. 22). El método presenta el inconveniente de que debe conocerse el Orden de la Reacción y su validez queda restringida a reacciones de Orden 1.

Leo Reich (74) propone un método diferencial para calcular la Energía de Activación y el Orden de la Reacción. Dicha ecuación es la siguiente:

$$\log \frac{dw}{dt} = \log A + \frac{E}{R} \left[ \frac{w_m}{T_m^2} \left( -\frac{1}{dw/dt} \right)_m \log w - \frac{1}{2.3T} \right] \quad [47]$$

La representación de la ecuación [47] da lugar a una línea recta de pendiente:  $m = E/R$  que permite el cálculo de la Energía de Activación (Fig. 23). Una vez conocida la Energía de Activación el Orden de la Reacción puede calcularse por la expresión:

$$n = \frac{w_m}{T_m^2} \left[ \left( -\frac{1}{dw/dt} \right)_m \right] (E/R) \quad [48]$$

H.C. Anderson (73) propone un método diferencial que permite el cálculo simultáneo de las tres

$\log \beta / T^2$

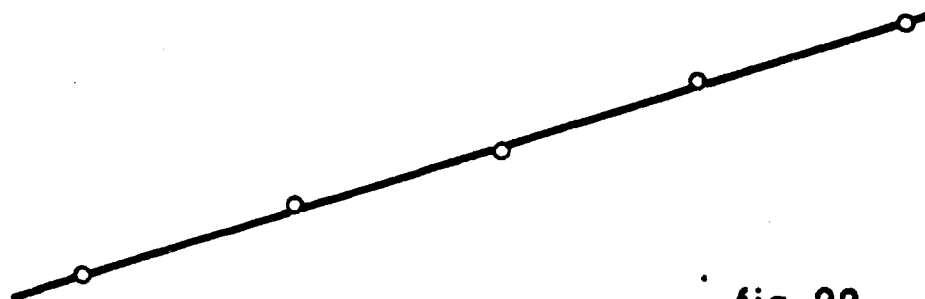


fig. 22

$1/T_m \cdot K$

Representación gráfica de la ecuación (46) para el cálculo de la Energía de Activación

$\log (dw/dt)$

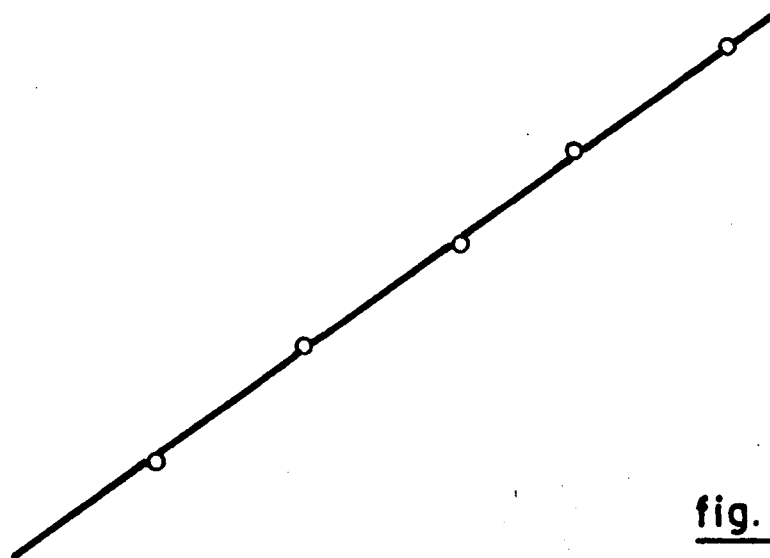


fig. 23

$\left[ (w_m/T_m^2) (1/(dw/dt)_m) (\log w) - (1/23T) \right]$

Representación gráfica de la ecuación (47) para el cálculo de la Energía de Activación



constantes cinéticas, a partir de tres termogramas -- realizados a otras tantas velocidades de calentamiento. En efecto si suponemos que la ecuación de velocidad del proceso es:

$$- dw/dT = (A/\beta) w_r^n \exp. (-E/RT) \quad [49]$$

tomando logaritmos, la ecuación anterior se transforma en:

$$\log (-dw/dT) \beta = \log A + n \log w_r - (E/2.3R)(1/T)$$

para tres velocidades de calentamiento  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  tendremos respectivamente:

$$\log(-dw/dT)_1 \beta_1 = \log A + n \log (w_r)_1 - (E/2.3R)(1/T)$$

$$\log(-dw/dT)_2 \beta_2 = \log A + n \log (w_r)_2 - (E/2.3R)(1/T) \quad [50]$$

$$\log(-dw/dT)_3 \beta_3 = \log A + n \log (w_r)_3 - (E/2.3R)(1/T)$$

donde  $(dw/dT)_1, (dw/dT)_2, (dw/dT)_3$  y  $(w_r)_1, (w_r)_2, (w_r)_3$  son respectivamente las velocidades de degradación y las masas de muestra residual a las temperaturas  $T_1, T_2$  y  $T_3$ . Resolviendo el sistema de ecuaciones [50] pueden calcularse el Factor Preexponencial, el Orden de la Reacción y la Energía de Activación para cada grado de conversión.

R.M. Fous (77) propone un método para calcular la Energía de Activación y el Factor Preexponen--

cial, que no requiere ninguna aproximación ni representación gráfica aunque precisa el conocimiento del Orden de la Reacción. Sea la ecuación general de degradación definida por:

$$- (dw/dT) = (A/P) w^n \exp. (-E/RT)$$

si  $n = 1$  se transforma en:

$$- (dw/dT) = (A/P) w \exp. (-E/RT)$$

diferenciando esta expresión se obtiene:

$$\frac{d^2 w}{dT^2} = \left[ - \left( \frac{A}{P} \right) \exp. (-E/RT) \right] (dw/dT) + w (E/RT^2)$$

La segunda derivada presenta un punto de inflexión en la curva T.G., por tanto al igualar la ecuación anterior a cero resulta la expresión:

$$E = -(RT_i^2 / w_i) (dw/dT)_i \quad [51]$$

dónde  $T_i$ ,  $w_i$  y  $(dw/dT)_i$  son la temperatura absoluta, la masa de muestra residual (masa activa) y la velocidad de degradación respectivamente en el punto de inflexión de la curva T.G. o del máximo de la curva T.G. D.

Una vez determinada la Energía de Activación puede calcularse el Factor Preexponencial por la expresión:

$$A = - (\beta/w_i) (dw/dT)_i \exp. (-E/RT_i) \quad [51]$$

La ecuación [51] puede generalizarse para otros órdenes de reacción distintos de 1, obteniéndose la expresión:

$$E = nRT_i^2 (-dw/dT)_i (1/w_i^n) \quad [52]$$

Ultimamente H.L. Friedman (113), propone nuevos métodos para la evaluación de las Constantes Cinéticas a partir de datos termogravimétricos. En efecto, considerando la ecuación diferencial de degradación de la forma:

$$(d\alpha/dT) = (A/\beta) \exp. (-E/RT) (1-\alpha)^n$$

para un punto cualquiera del termograma resulta:

$$\frac{A}{\beta} = \frac{(d\alpha/dT)_i}{\exp.(-E/RT_i)(1-\alpha_i)^n} \quad [53]$$

La diferencia entre dos puntos 1 y 2 del termograma - conducirá a la ecuación:

$$-\frac{E}{R} = \frac{\ln (d\alpha/dT)_2 / (d\alpha/dT)_1 + n \ln [(1-\alpha_1)/(1-\alpha_2)]}{(1/T_1 - 1/T_2)} \quad [54]$$

Esta ecuación permite el cálculo de la Energía de Activación. Al combinar la ecuación anterior con la ecuación [53] para un tercer punto resulta:

$$n = \frac{\ln \left[ \frac{(d\alpha/dT)_3}{(d\alpha/dT)_2} \right] - \frac{T_1(T_3-T_1)}{T_3(T_2-T_1)} \ln \left[ \frac{(d\alpha/dT)_2}{(d\alpha/dT)_1} \right]}{\frac{T_2(T_3-T_1)}{T_3(T_2-T_1)} \ln \left[ \frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_2} \right] - \ln \left[ \frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_3} \right]} \quad [55]$$

que permite calcular el Orden de la Reacción. Las ecuaciones anteriores pueden simplificarse en ciertos casos. En efecto:

- A) Si uno de los puntos corresponde a la velocidad de degradación máxima las ecuaciones [54] y [55] se simplifican transformándose respectivamente en:

$$\frac{E}{R} = \frac{nT_m^2 (d\alpha/dT)_m}{(1-\alpha_m)} \quad [54a]$$

$$n = \frac{\ln \frac{(d\alpha/dT)_m}{(d\alpha/dT)_1}}{\frac{T_m(T_m-T_1)}{(d\alpha/dT)_m} - \ln \left[ \frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_m} \right]} \quad [55a]$$

- B) Si se escogen los puntos de forma que:  $(d\alpha/dT)_1 = (d\alpha/dT)_2$  las ecuaciones [54] y [55] se transforman en:

$$\frac{E}{R} = \frac{nT_1 T_2 \ln \left[ \frac{(1-\alpha_1)}{(1-\alpha_2)} \right]}{T_1 - T_2} \quad [54b]$$

$$n = \frac{\ln \left[ \frac{(d\alpha/dT)_3}{(d\alpha/dT)_1} \right]}{\frac{T_2(T_3-T_1)}{T_3(T_2-T_1)} \ln \left[ \frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_2} \right] - \ln \left[ \frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_3} \right]} \quad [55b]$$

C) Si escogemos los puntos de forma que:  $(d\alpha/dT)_3 = (d\alpha/dT)_m = 2 (d\alpha/dT)_1 = 2 (d\alpha/dT)_2$ , la ecuación [55] se simplifica a:

$$n = \frac{\ln 2}{\frac{T_2(T_m-T_1)}{T_m(T_2-T_1)} \ln \left[ \frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_2} \right] - \ln \left[ \frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_m} \right]} \quad [55c]$$

D) Por último utilizando dos termogramas realizados a dos velocidades de calentamiento  $\beta_1$  y  $\beta_2$  las ecuaciones [55] y [54] se transforman respectivamente en:

$$n = \frac{\ln \left[ \frac{(d\alpha/dt)_{II.T}}{(d\alpha/dt)_{I.T}} \right]}{\ln \left[ \frac{(1-\alpha_{II.T})}{(1-\alpha_{I.T})} \right]} \quad [55d]$$

$$\frac{E}{R} = \frac{T_{II}\alpha_{II} - T_{I}\alpha_{I}}{\ln \left[ \frac{(d\alpha/dt)_{II.T}}{(d\alpha/dt)_{I.T}} \right]} \quad [54d]$$

### Métodos Diferencial-Diferenciales

E.S. Freeman y B. Carrol (16) derivan una ecuación que permite el cálculo simultáneo de la Ener

gia de Activación y el Orden de la Reacción a partir de un solo termograma. Esta ecuación fue derivada -- considerando que la ecuación de velocidad viene dada por la expresión:

$$- (dw/dt) = k w^n$$

La ecuación obtenida es:

$$\frac{\log \Delta (dw/dt)}{\Delta \log w_r} = - \frac{E \Delta (1/T)}{2.3R \Delta \log w_r} + n \quad [56]$$

La representación de la ecuación anterior dá lugar a una línea recta de pendiente:  $m = -E/2.3R$  y de ordenada en el origen  $b = \underline{n}$  que permiten calcular respectivamente la Energía de Activación y el Orden de la --- Reacción (Fig. 24). El Factor Preexponencial puede -- calcularse por la expresión:

$$\log A = \log (dw/dt) + E/RT2.3 - n \log w \quad [57]$$

Esta ecuación fue aplicada por los Autores a la degradación térmica del "oxalato cálcico monohidratado" y después ha sido profusamente utilizada en el estudio de la Cinética de Reacciones de Termodegradación tanto orgánicas como inorgánicas.

D. Anderson y E.S.Friedman (48) modifican -- el método de Freeman-Carrol con el fin de facilitar -- los cálculos y proponen la ecuación:

$$\log \Delta(dw/dt) = n \log w_r - (E/2.3R) \Delta(1/T) \quad [58]$$

La representación de los valores de  $\Delta \log (dw/dt)$  frente a  $\Delta \log w_r$  a  $\Delta(1/T)$  constante, dá lugar a una línea recta de pendiente:  $m = n$  y de ordenada en el origen  $b = -(E/2.3R)\Delta(1/T)$ , que permiten calcular respectivamente el Orden de la Reacción y la Energía de Activación (Fig. 25).

## 2.6.- APLICACIONES

Las aplicaciones de las Técnicas Termogravimétricas en todas sus ramas se han extendido a todos los campos de la Química. Destaca sobre todo la aplicación al estudio de la estabilidad térmica de precipitados analíticos para usos gravimétricos, habiéndose establecido la temperatura óptima de secado o calcinado de dichos precipitados. En este sentido destacan dos Escuelas, la Escuela Japonesa cuyos trabajos han sido resumidos por Kobayaski y en la que se estudian 300 precipitados de aplicación analítica, y la Escuela Europea en la que destacan C. Duval (72) que hace un estudio crítico de 1.000 precipitados de 70 - elementos y de los cuales sólo 200 son utilizables en Gravimetría y Newkirk (30) que estudia así mismo la - estabilidad de precipitados y establece las condicio-

$\Delta \log (dw/dt) / \Delta \log w_r$

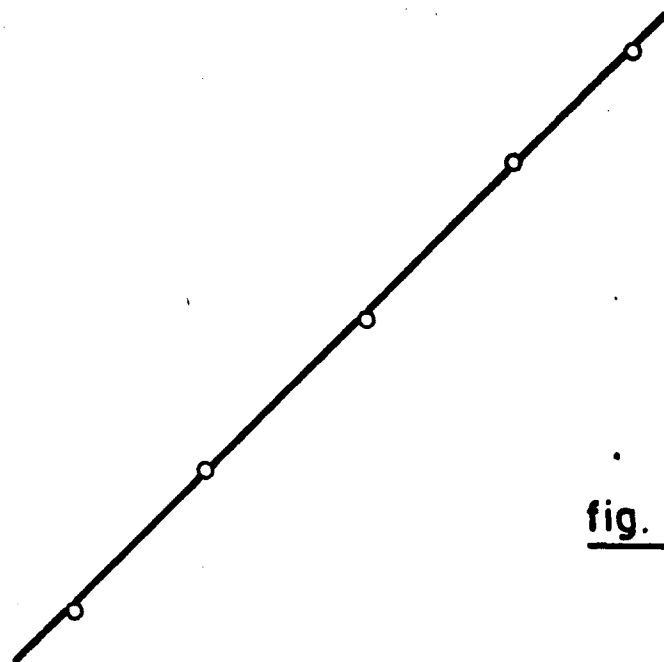


fig. 24

$\Delta (1/T) / \Delta \log w_r$

Representación gráfica de la ecuación (56) para el cálculo de la Energía de Activación y del Orden de Reacción

$\Delta \log (dw/dt)$

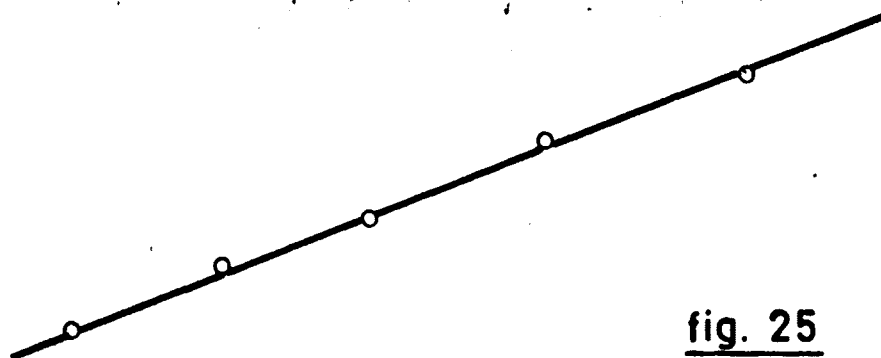


fig. 25

Representación grafica de la ecuación (58) para el cálculo de Eyn

$\Delta \log w_r$



nes óptimas de secado.

En el campo de los altos Polímeros, las Técnicas Termogravimétricas sobre todo la Termogravimetría Estática, ha sido bastante utilizada para la determinación de la estabilidad térmica de polímeros. Destacan en este campo los trabajos de Madorsky y colaboradores (5,6,7,40,61) y Leo Waal y colaboradores (136). Fundamentalmente estos investigadores realizan la degradación a vacío o en atmósfera de Nitrógeno; - aunque no estudian la influencia de otros ambientes.

Otros autores como Anderson (48,59,73) C.D. Doyle (44,60,80,81,86), H.H. Horowitz (75), L. Reich (74,78,79,87,90,99) entre otros aplican algunas de -- las ecuaciones propuestas anteriormente (apartado 2.5) a la determinación de las constantes cinéticas de la reacción de degradación de polímeros.

### 3.- TECNICAS PIROLITICAS-CROMATOGRAFICAS

### 3.1.- INTRODUCCION

Ya se ha indicado que las Técnicas Térmicas en general y la Pirólisis en particular son las que - conducen a mejores resultados en la identificación de Polímeros y que precisan de otra auxiliar que permita la separación e identificación rápida de los fragmentos de pirólisis; es la Cromatografía de gases la que mejor se complementa con aquéllas. Según Guiochon (45) el interés de la utilización de la Cromatografía de - Gases para la identificación de los productos de pirólisis se basa en los siguientes puntos:

- 1º El método cromatográfico permite separar rápidamente los fragmentos de pirólisis; incluso cuando la mezcla es compleja, lo cual permite la realización simultánea de la pirólisis y la separación cromatográfica de los productos originados.
- 2º Los productos formados en la pirólisis pueden identificarse por sus tiempos de retención frente a patrones conocidos.
- 3º Dicha identificación puede ser confirmada aplicando otra técnica - tal como Espectrofotometría Ultravioleta, Espectrofotometría Infrarroja, Espectrograu

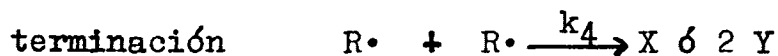
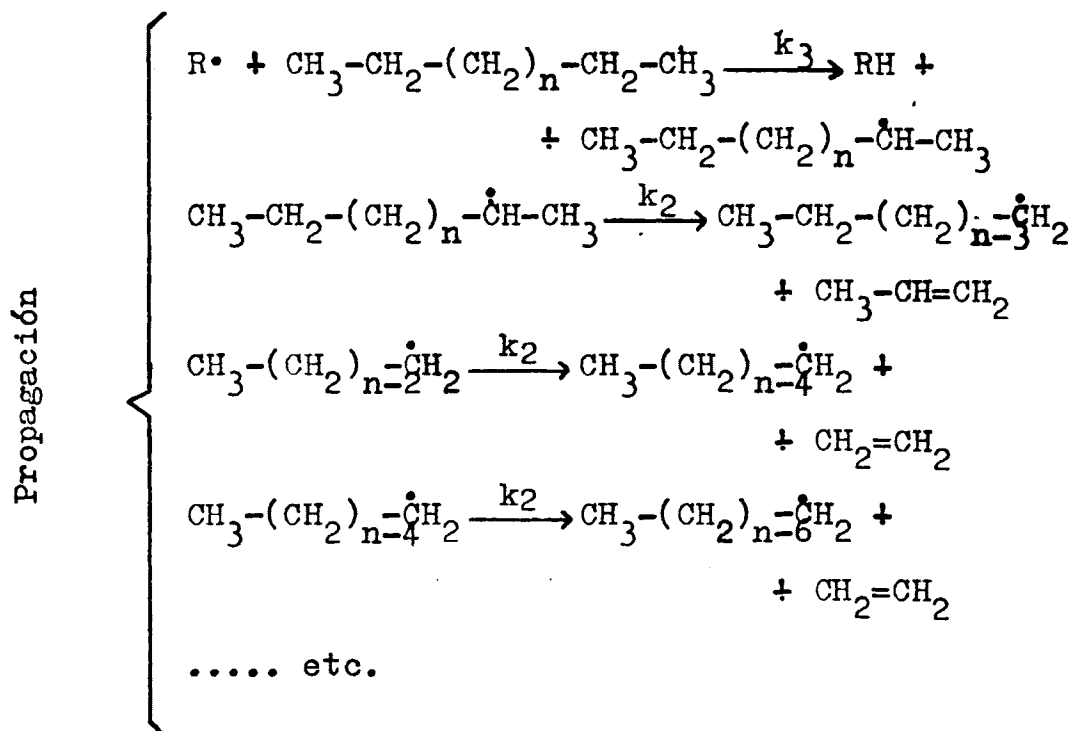
fia de Masas o Espectrografia de Resonancia Magnética Nuclear - a los productos fraccionados por - Cromatografia de Gases.

- 4º Los cromatogramas de los productos de pirólisis - de un polímero en determinadas condiciones perfectamente definidas, pueden considerarse como sus - "Huellas Dactilares" de manera similar al caso de los espectros infrarrojos.
- 5º Los cromatogramas ponen de manifiesto la presencia en el polímero de trazas de disolventes, monómero no polimerizado, agua absorbida, inhibidores etc. etc., que permiten establecer un control sobre la pureza del polímero.
- 6º Esta técnica permite el análisis cualitativo y -- cuantitativo de los productos de pirólisis, no sólo de polímeros sino tambien de mezclas de polímeros y de copolímeros.
- 7º Es necesaria una pequeña cantidad de muestra que suele variar según el tipo de pirolizador entre - 1 y 10 mgs.
- 8º La separación de los productos de pirólisis se -- puede registrar gráficamente lo cual facilita su estudio.

### 3.2.- MECANISMOS DE PIROLISIS DE POLIMEROS

El mecanismo más antiguo sobre degradación térmica de grandes moléculas y que en principio po--

dría aplicarse a polímeros se remonta al año 1.935 y fue propuesto por F. Rice y K. Rice (2). Estos autores consideran la degradación como una reacción en --cadena en la que intervienen radicales libres; un esquema típico de degradación puede ser:



Dónde  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  y  $k_4$ , son las constantes de velocidad específica para cada peldaño. Como consecuencia de la degradación se producen olefinas de bajo peso molecular y hidrocarburos saturados inferiores.

El mecanismo real de degradación es mucho -- más complejo que el expuesto en el esquema anterior -- ya que los radicales intermedios pueden sufrir reaccio-- nes de isomerización para aumentar su estabilidad, con

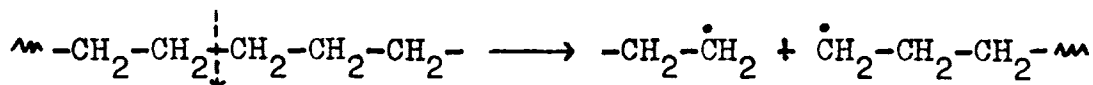
lo cual aumenta la probabilidad de aparecer nuevos -- productos de degradación que en un principio no podían preverse. Además, el mecanismo de degradación depende de las condiciones en exteriores en que se produce; así a presiones bajas predominan las reacciones de velocidad específica  $k_2$ , con lo cual se favorece la formación de etileno como producto principal de degradación que puede llegar a ser hasta de un 25%. Sin embargo a presiones altas las reacciones predominantes son las de velocidad específica  $k_3$ , con lo cual el etileno deja de ser el compuesto fundamental, apareciendo en su lugar una amplia gama de compuestos.

Actualmente, se han propuesto mecanismos específicos para la degradación de polímeros. Así según Madorsky y Strauss (10) los mecanismos de degradación térmica de polímeros pueden clasificarse en dos categorías: Degradación al Azar (Random Process) y Degradación en Cadena (Unzipping Process). Estos dos mecanismos corresponden a los de polimerización por condensación y polimerización por adición en las reacciones de formación de polímeros; sin embargo aquéllos son mucho más complejos que éstos. Tanto el mecanismo de Degradación al Azar como el de Degradación en Cadena van precedidos de un proceso de iniciación común -- que implica la formación de radicales libres.

#### Proceso de Iniciación.

La degradación térmica de polímeros a altas temperaturas se asemeja mucho al -cracking- de hidrocarburos pesados. La energía térmica adquirida por la

macromolécula provoca la ruptura de la cadena en los puntos mas débiles -debidos a irregularidades producidas por impurezas presentes en el monómero- oxidaciones en ciertos átomos, etc., con lo cual se originan radicales libres:



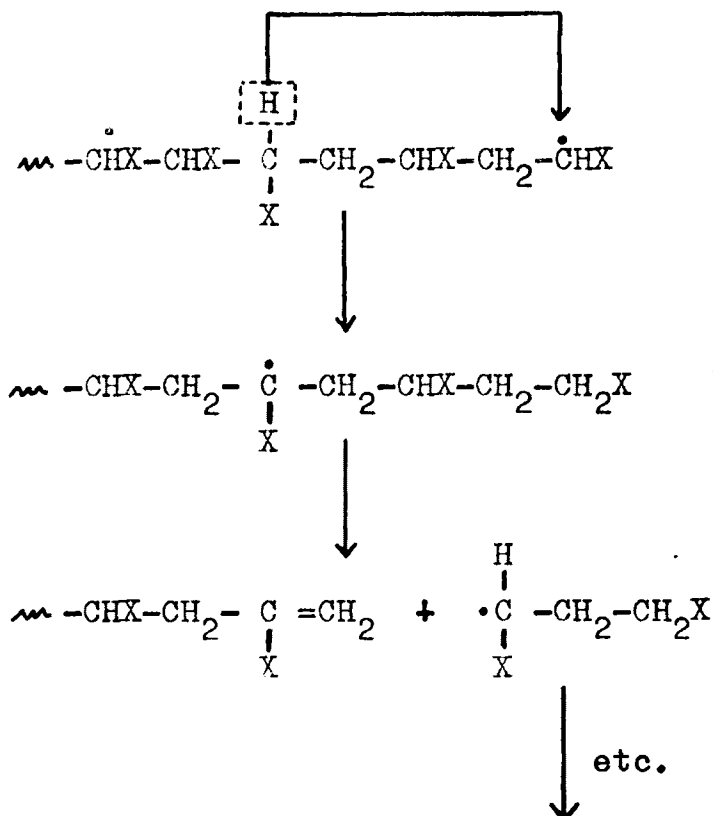
Estos radicales pueden arrancar muy fácilmente un átomo de hidrógeno de un carbono cualquiera, dando lugar a una transferencia de activación que puede ser intermolecular o intramolecular; según que arranque un átomo de hidrógeno de otra molécula o lo arranque de sí misma. Cuando la reacción prosigue según -- una degradación en cadena tendremos un Mecanismo de Degradación al Azar, pero si existe cualquier tipo de impedimento para la captura de otro hidrógeno, la transferencia de activación no puede tener lugar y los radicales formados sufren degradaciones sucesivas por roturas de los extremos de la cadena dando un Mecanismo de Degradación por Desencadenamiento.

#### Mecanismo de Degradación al Azar

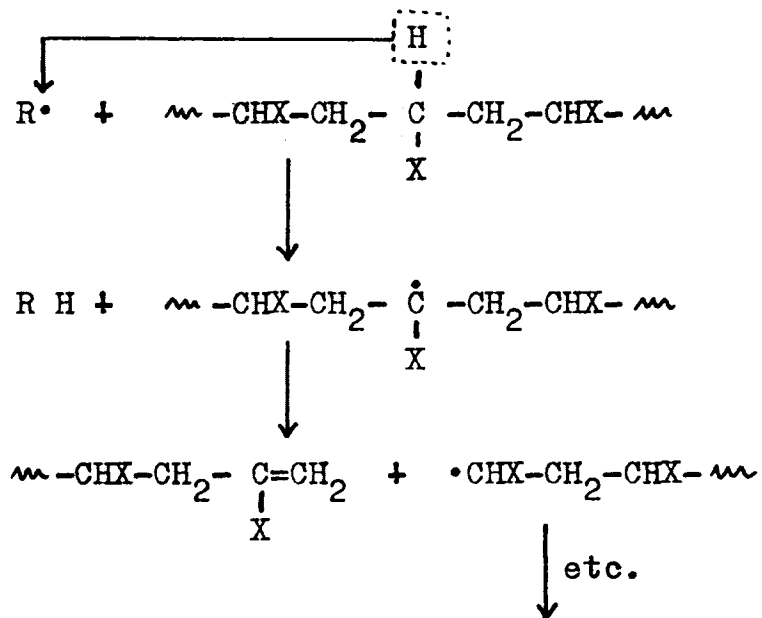
Los radicales formados en el proceso de iniciación transfieren su actividad bien sea a su propia molécula o a otra lo que da lugar:

a) Transferencia intramolecular. El extremo activo del radical toma un hidrógeno de un átomo de carbono del propio radical creando un nuevo centro activo que origina la rotura de la cadena en posición  $\beta$  con respecto a dicho centro, dando lugar a una molécula insaturada y

a un nuevo radical macromolecular.



b) Transferencia Intermolecular. El extremo activo del radical toma un hidrógeno de otra macromolécula transfiriéndola su activación y provocando su ruptura en posición  $\beta$  dando lugar a una molécula insaturada y a un nuevo radical.

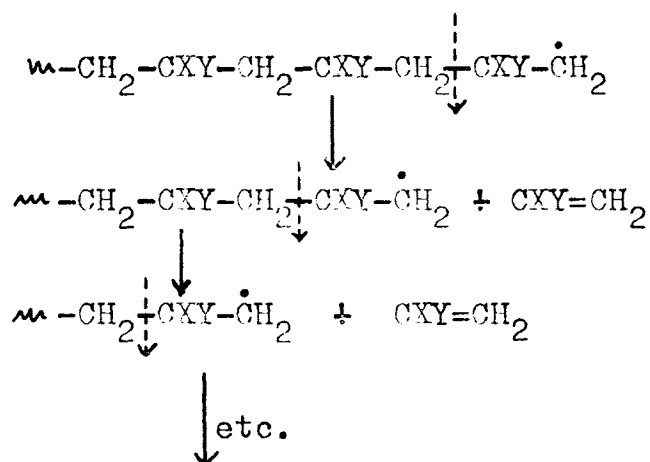




Las constantes de velocidad específica de las diversas reacciones son distintas pero del mismo orden de magnitud, de forma que el hidrógeno arrancado puede provenir de cualquier carbono de la macromolécula. La reacción global es mucho mas compleja debido a reacciones secundarias de isomerización y de adición, produciéndose compuestos ramificados no existentes en la cadena inicial.

### Mecanismos de Degradación en Cadena.

Cuando el radical formado en el proceso de iniciación no puede captar un átomo de hidrógeno, la degradación se realiza por rotura de los enlaces próximos a los extremos de la cadena "generalmente en  $\beta$ " lo que produce una gran proporción de monómero, acompañado de cantidades decrecientes de dímero, trímero, etc.



En realidad la degradación de la macromolécula se realiza a la vez por los dos mecanismos; al -

Azar y por Desencadenamiento. Los productos de pirólisis dependen de las velocidades específicas de estos dos mecanismos. El mecanismo al azar es favorecido - por la presencia de carbonos terciarios o por la presencia de sustituyentes electrofílicos. Por el contrario los polímeros en los que el monómero tiene carbonos cuaternarios se favorece la degradación por desencadenamiento. La Tabla I muestra que cuanto mayor es el impedimento estérico mayor es el porcentaje de monómero.

TABLA I

---

	<u>% Monómero</u>
Poliestireno	42 %
Polimetametilestireno	45 %
Poli $\alpha$ deutoestireno	70 %
Poli $\alpha$ metilestireno	95 %
Politetrafluoroetileno	95 %
Politrifluorfeniletileno	75 %
Politrifluorcloroetileno	28 %
Politrifluoroetileno	1 %

---

#### Mecanismo de Degradación de Polímeros Diénicos

El mecanismo de degradación de polímeros diénicos no es muy bien conocido, así en la degradación - del polibutadieno la mayoría de los productos obtenidos son relativamente pesados tales como: butenos, bu-

tadieno y sus dímeros. Ello implica que la ruptura de la cadena se verifica preferentemente en los enlaces en posición  $\beta$  con respecto al doble enlace. Cada uno de los radicales formados pueden degradarse en monómero, dímero, etc. según un proceso de degradación al azar arrancando un átomo de hidrógeno de la misma cadena o de otra.

Del mismo modo la degradación del Poliisopreno y de otros polímeros diénicos, conducen a la formación del monómero, dímero, etc. respectivo.

### 3.3.- FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA DEGRADACION TERMICA DE POLIMEROS.

Los factores principales que pueden influir sobre el mecanismo de degradación térmica de polímeros y por consiguiente modificar las concentraciones relativas de los productos de pirólisis son los siguientes:

- 1º La existencia de radicales libres de cualquier procedencia que favorezcan la transferencia de átomos de hidrógeno.
- 2º La longitud de la cadena macromolecular, lo que favorece las escisiones al azar hasta una cierta dimensión a partir de la cual puede haber preferencia de ruptura por desencadenamiento.

- 3º La temperatura, la presión, la concentración y el tiempo de pirólisis; el aumento de cada uno de es tos parámetros favorece las reacciones secundarias, que generalmente dan lugar a productos más ligeros.
- 4º Los efectos catalíticos debidos a las paredes y -- componentes del sistema de pirólisis que pueden -- originar reacciones de oxidación con la consiguiente aparición de los productos de oxidación del polímero.

De todos los factores enunciados anteriormente los que ejercen mayor influencia sobre la degradación térmica son la temperatura y el tiempo de piróli sis, por lo cual tendrán que ser perfectamente control ados y elegidos convenientemente sobre todo en el -- análisis cuantitativo.

### 3.4.- ELECCION DE LAS CONDICIONES DE PIROLISIS

Las condiciones experimentales en las cuales se va a realizar la pirólisis deben establecerse de - forma que cumplan los siguientes requisitos:

- 1º La degradación debe ser lo más completa posible y realizarse en la mínima cantidad de tiempo, con ello se evitan en lo posible las reacciones secundarias.
- 2º Se debe evitar la condensación de los productos de pirólisis para lo cual la unidad de pirólisis se -

deberá mantener a una temperatura suficientemente alta.

- 3º La difusión de los productos de pirólisis en el gas portador debe ser mínima, por lo cual el pirolizador debe estar situado a la entrada de la columna cromatográfica.
- 4º Deben evitarse todos los efectos catalíticos de la unidad de pirólisis.
- 5º El tiempo de pirólisis debe ser lo suficientemente corto para no afectar la forma y la resolución de los picos cromatográficos, pero no tan alto que favorezca las reacciones secundarias. El tiempo óptimo depende del tipo de pirolizador oscilando entre 10 y 15 segundos.
- 6º El rendimiento en productos pesados debe ser el mayor posible, ya que éstos son los que aportan una mayor información a cerca de la estructura del polímero.

Algunos de estos requisitos se contraponen, de aquí la necesidad de encontrar algún compromiso entre ellos. Veamos detenidamente la elección de algunos de estos factores.

#### Temperatura de Pirólisis

La temperatura óptima de pirólisis se determina para cada muestra haciendo una serie de experiencias en las que se va aumentando progresivamente la temperatura del elemento de calefacción. A temperaturas bajas no se forman productos de pirólisis sólo apare-

cen pequeños picos que pueden ser atribuidos a desgasificación de la muestra. Un análisis de estos productos sobre una columna de Tamiz Molecular de 5 Å muestra que corresponden a nitrógeno y oxígeno debidos al aire ocluido en el proceso de polimerización.

Si se aumenta la temperatura puede iniciarse la degradación del polímero desprendiéndose una pequeña cantidad de productos de pirólisis que dan lugar a picos pequeños si el tiempo de calentamiento es breve y a picos anchos si el tiempo de calentamiento es grande. A temperaturas del orden de 300-400°C la descomposición es ya sensible. A estas temperaturas, un tiempo de pirólisis de 30 segundos puede ser suficiente para provocar una degradación apreciable del polímero, pero desde el punto de vista cromatográfico dicho tiempo es demasiado grande y los picos formados presentan grandes colas con lo cual la resolución cromatográfica no es aceptable.

Al aumentar la temperatura se puede disminuir el tiempo de pirólisis con lo cual se aumenta la resolución de los picos, de forma que para temperaturas comprendidas entre 800-900°C la pirólisis es prácticamente instantánea, los picos son simétricos bien resueltos y reproducibles.

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre los productos de pirólisis, los primeros autores que aplicaron la técnica pirolítica al análisis de polímeros sostenían que la temperatura no ejercía influencia marcada sobre el mecanismo de degradación -- salvo si esta temperatura era demasiado baja. Esta --

afirmación es rechazada por diferentes autores tales como: A. Barlow (103), K. Ettre y Varadi (67,70). Dichos autores indican que de acuerdo con sus experiencias y con la teoría de Grassie (11) un aumento de la temperatura favorece la formación de productos ligeros en detrimento de los productos pesados. Esta afirmación ha sido confirmada por J. Zulaica y G. -- Guiochon (96,97), Madorsky y Strauss (10) y Szymansky (35). Hay que hacer notar que aunque esto se cumple la proporción relativa de productos ligeros depende no solo de la temperatura sino también del tiempo de pirólisis y del sistema de pirólisis.

#### Tiempo de Pirólisis

Para una temperatura de 800°C el estudio de la influencia de los tiempos de pirólisis muestra que hay un tiempo mínimo, por debajo del cual la degradación térmica no es apreciable (menos de 2 segundos sobre filamento de platino) y un tiempo máximo (superior a 15 segundos) en el cual la degradación es completa y por encima del cual no existen variaciones apreciables en los productos de pirólisis a menos que se produzcan reacciones secundarias. Por otra parte el tiempo de pirólisis deberá elegirse de acuerdo con la naturaleza de la sustancia a pirolizar y de acuerdo con la unidad de pirólisis utilizada.

#### Cantidad de Muestra

La identificación de los fragmentos voláti-

les de la degradación de polímeros, depende de la cantidad de muestra que pasa por el conjunto columna cromatográfica-identificador. Si es demasiado grande provoca la saturación de la columna lo que supone una -- disminución de la resolución. Si por el contrario es demasiado pequeña el identificador no acusa el paso -- de los productos de degradación sobre todo aquéllos -- que se encuentran en pequeña proporción. Por otra parte un aumento en la concentración de los fragmentos -- de pirólisis en la fase gaseosa favorece las reacciones secundarias.

#### Volumen del Pirolizador

Cuanto mayor sea el volumen del sistema de pirólisis peor es la separación cromatográfica, interesan pues pirolizadores con un volumen muerto lo más bajo posible. Así mismo deben evitarse los efectos catalíticos de la unidad de pirólisis sobre la degradación, Jones y Moyles (25) estudian el efecto catalítico del platino sobre la pirólisis del poliestireno

### 3.5.- ELECCION DE LAS CONDICIONES CROMATOGRAFICAS

El problema más importante desde el punto de vista cromatográfico es la elección de la fase estacionaria, para ello debemos considerar que en general los productos de degradación de polímeros son de dos



tipos: los fragmentos de bajo peso molecular y los - fragmentos pesados, por lo cual se deberían utilizar distintos tipos de columnas para separarlos. Algunos autores, realizan la separación en una sola fase colocando las dos columnas primero en serie y después en paralelo, pero con ello se complica extraordinariamente el montaje. Otros autores; tales como Lehrle y Robb (24) proponen la realización del cromatograma con una sola columna pero utilizando temperatura programada, con lo cual quedan registrados en el mismo cromatograma tanto los productos ligeros como los pesados. Queda por último la posibilidad del análisis de los productos de pirólisis en dos fases utilizando dos columnas distintas y analizando con cada una de ellas los productos ligeros y los productos pesados respectivamente.

Resulta difícil hacer una síntesis de todas las fases estacionarias empleadas en la identificación de polímeros a partir de los productos de pirólisis. En la Tabla II se muestran las principales fases estacionarias utilizadas para este fin.

TABLA 2

<u>Fases Estacionarias</u>	<u>Referencias</u>
Aceites de Silicona	24,35,36,38,39,52, 53,54,83,96,97,103,
Dinonilftalato	9,34,38,51
Didecilftalato	24,27,34,51
Scualano	36,96,97

TABLA 2 (Continuación)

---

Apiezon L	51,67,70
Gel de Sílice	51,67,70,93
Carbón Activo	51,
Carbowax (10,15,20 M)	67,70,102
Diisodexilftalato	24,67,70
Tamiz Molecular (5 A)	67,70
Alúmina Activada	96,97
Dimetilsulfolano	96,97
Polisebacato de Neopentil-glicol	96,97

---

El tipo de fase estacionaria deberá escogerse en función de los productos probables de degradación. Así mismo, la longitud de la columna deberá ser la adecuada para que la resolución de los picos sea buena. De todas las maneras es preferible utilizar al menos dos tipos de columnas de polaridad diferente si queremos obtener una identificación casi cierta de los picos registrados sobre el cromatograma. Si se conoce el mecanismo de degradación del polímero se pueden determinar a priori las fases estacionarias y las condiciones que deben utilizarse para que la separación de los productos de degradación sea óptima. Así por ejemplo en aquéllos casos en que se forme principalmente monómero -tal como ocurre en las reacciones de degradación por desencadenamiento- será preciso que el cromatógrafo separe rápido y bien al monómero y que además permita investigar la presencia de dímero, trímero, etc. etc.

Cuando la degradación tiene lugar al azar, el problema de elección de fase estacionaria es más - complejo y en general pueden adoptarse dos soluciones:

- a) Emplear dos columnas de polaridad diferente.
- b) Emplear un cromatógrafo con temperatura programada. .

A veces es útil proteger la columna cromatográfica contra las impurezas originadas por los pro-- ductos pesados de degradación que no pueden eluirse - en las condiciones experimentales utilizadas. Esta -- protección se consigue utilizando una pre-columna con el mismo relleno.

Otros factores cromatográficos experimentales tales como temperatura de la columna, tipo y características del detector, naturaleza y velocidad del - gas portador, deben ser rigurosamente establecidos.

La velocidad del gas portador, juega un papel muy importante en las separaciones cromatografi-- cas y sobre la zona de pirólisis. Dicha velocidad debe ser la suficiente para evitar que los productos ca racterísticos de la pirólisis estén demasiado tiempo en la zona de calentamiento -lo que favorecería las - reacciones secundarias- pero no lo suficientemente rá pida para que produzca un arrastre parcial de los pro ductos aún no completamente pirolizados, ni produzca variaciones apreciables de la temperatura en la uni-- dad de pirólisis. La velocidad óptima deberá estable- cerse de acuerdo con las características del pirolizado r.

En cuanto a la naturaleza del gas portador

los más utilizados son: Helio e Hidrógeno, sus ventajas e inconvenientes son los mismos que se conocen en cromatografía de gases. Según algunos autores el empleo de hidrógeno viene restringido por el hecho de que se pueden producir hidrogenaciones catalíticas de los productos de pirólisis con lo cual los resultados obtenidos se desvirtúan, sobre todo cuando se realizan degradaciones de poliolefinas utilizando platino como elemento calefactor.

Si se mantienen constantes las condiciones operativas: tanto de pirólisis como cromatográficas - se obtienen para cada tipo de polímero cromatogramas totalmente reproductibles y en general lo suficientemente característicos para permitir su identificación. Por lo tanto la reproductividad cualitativa de los -- cromatogramas (número y posición de los picos) no presenta problema alguno sea cual fuere el pirolizador - utilizado. Por el contrario la reproductividad cuantitativa es más difícil de conseguir y a veces incluso imposible, en razón de la mala reproductividad del -- tiempo y de la temperatura de pirólisis en ciertos pirolizadores. Por otra parte la reproductividad cuantitativa del cromatograma depende de la distribución del polímero sobre el elemento calefactor, los mejores resultados se obtienen cuando el polímero se coloca en el elemento calefactor en forma de una pequeña película obtenida disolviendolo en un disolvente adecuado - y evaporando posteriormente éste. Otros factores tales como naturaleza y velocidad del gas portador, cantidad de muestra, efectos catalíticos en la unidad de

pirólisis etc. se deben controlar perfectamente si - se quieren obtener resultados comparables. En las mejores condiciones experimentales la reproductividad muestra una dispersión relativamente baja del orden del 5%.

### 3.6.- SISTEMAS DE PIROLISIS

Desde que Davison, Stanley y Wragg (9) aplicaron por vez primera la cromatografía de gases al estudio de los productos de pirólisis como método de -- identificación de polímeros se han desarrollado un número considerable de sistemas de pirólisis que podemos clasificar en los siguientes grupos:

#### Pirólisis en vaso cerrado

En este grupo se incluyen un gran número de sistemas de pirólisis que en líneas generales constan de un recipiente cerrado donde se introduce la muestra, dicho recipiente lleva incorporado un sistema de calefacción para producir la pirólisis ya sea en vacío o - en atmósfera inerte. Los productos obtenidos en la pirólisis se condensan en una trampa y posteriormente - se inyectan en el cromatógrafo mediante una jeringa. Este sistema de pirólisis fue utilizado por Davison y colaboradores (9) para el análisis de caucho natural

y copolímeros de butadieno con estireno, acronitrilo, isobutileno y cloruro de vinilo.

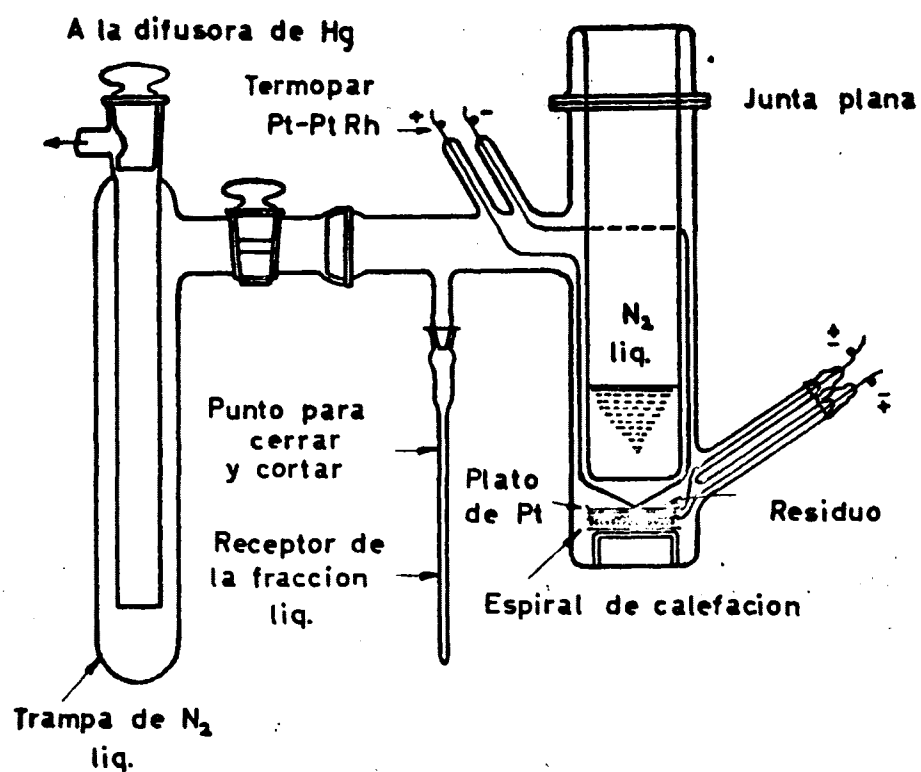
El mismo método con ligeras modificaciones fue utilizado por Haslam y Jeffs (12,17,18), por Leghisa y Cazzarolo (26) y por de Angellis (19) para el análisis cualitativo y cuantitativo de ciertos polímero y copolímeros. Un dispositivo de este tipo se muestra en la figura 26.

Radell y Strutz (27) modifican el método -- acoplando directamente la unidad de pirólisis al cromatógrafo, con lo cual los fragmentos de pirólisis -- son barridos por el gas portador e introducidos en la columna cromatográfica. Así mismo modifican en parte el mecanismo de pirólisis, ya que lo realizan por inversión del vaso en un baño a 500°C durante 30 segundos.

La técnica de pirólisis en vaso cerrado presenta la gran ventaja de poder controlar perfectamente la temperatura y el tiempo de pirólisis por lo cual ha sido adoptada por el N.B.S.

#### Pirólisis en horno con temperatura controlada

La pirólisis en horno fue introducida por vez primera por C.E. Legate y H.D. Brun Hans (33) en el año 1.960 y posteriormente fue utilizada por G. Smith (52). El horno consta generalmente de un tubo metálico calentado exteriormente por una resistencia y relleno de granallas metálicas a fin de comunicarle una inercia térmica adecuada. El horno está barrido continuamente por el gas portador de forma que cuando se pro-



**fig. 26**

Dispositivo de Pirolisis en vaso cerrado

duce la pirólisis los productos originados son introducidos en la columna cromatógráfica. Uno de las principales inconvenientes y probablemente el factor limitante de este sistema es la necesidad de introducir el polímero en disolución; por otra parte el sistema posee la innegable ventaja del conocimiento exacto de la temperatura de pirólisis.

Hewitt y Whitham (53) proponen un sistema -- (Fig. 27) aplicable tanto a polímeros en solución como a polímeros sólidos. Las muestras sólidas se introducen en el horno por medio de un capilar conteniendo un hilo de hierro, una vez que se completa la pirólisis el hilo de hierro se puede extraer con un imán. Las muestras líquidas se introducen con una jeringa.

En el caso de polímeros en solución la elección del disolvente debe realizarse teniendo en cuenta los siguientes puntos:

- 1º La cantidad de polímero disuelto debe ser suficiente para que los productos de degradación puedan ser identificados.
- 2º El disolvente no debe experimentar degradación para evitar así cualquier posible interferencia.
- 3º El disolvente debe ser eluido lo más rápidamente posible a fin de no interferir con los productos principales de la pirólisis.

#### Pirólisis con energía radiante

La pirólisis con energía radiante fue uno de los primeros métodos utilizados para la degradación de



polímeros. Fue utilizada por vez primera por S.B. Martin (25), un esquema de este dispositivo se representa en la figura 28. La muestra es irradiada bruscamente por una luz intensa que provoca la degradación y los productos de pirólisis originados son barridos por el gas portador e introducidos en la columna cromatográfica. El tiempo, la temperatura y la energía irradiada son difíciles de controlar por lo cual el método da resultados poco comparativos y no puede emplearse para análisis cuantitativos.

### Pirólisis Dieléctrica

Este método fue introducido por R.S. Lehrle, A. Barlow y J.C. Robb (24), posteriormente fue utilizado por J.C. Sternberg (98). Consiste en colocar unos miligramos del polímero en forma de pastilla o en solución entre los electrodos, produciéndose una fuerte descarga (2.000 julios) que provocan la ruptura de los enlaces. El sistema se coloca a la entrada de la columna cromatográfica con lo cual los productos de pirólisis son barridos por el gas portador. Este sistema aparte de su realización técnica difícil presenta los inconvenientes de mal control de la temperatura y efectos técnicos secundarios difíciles de eliminar, por todo ellos la reproductividad es baja.

### Pirólisis en Ampolla Cerrada

Este método consiste en colocar en una ampolla cerrada bajo vacío, la muestra ya sea en forma só-

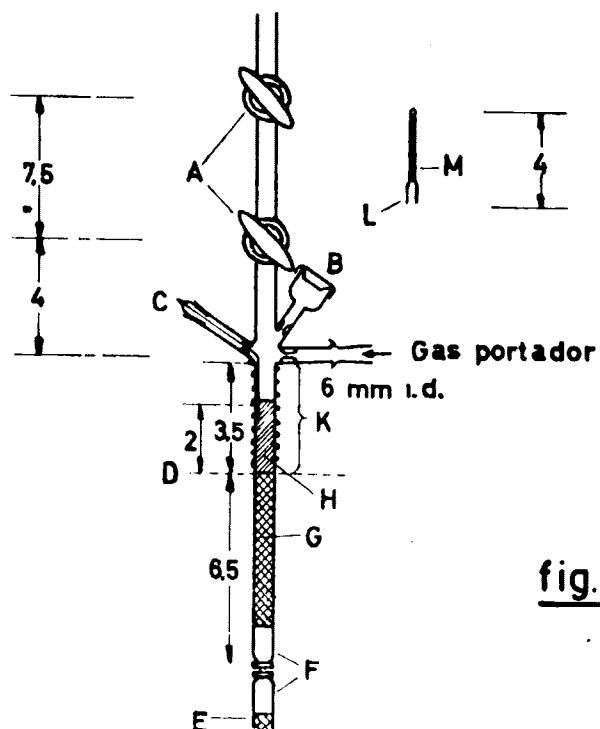


fig. 27

- |                    |                              |
|--------------------|------------------------------|
| A Llaves           | G Lecho de fase estacionaria |
| B Tapon de goma    | K Zona de calentamiento      |
| C Entrada termopar | L Tubo capilar               |
| E Columna cromat.  | M Alambre de hierro          |

Dispositivo de Pirolisis en horno con temperatura controlada

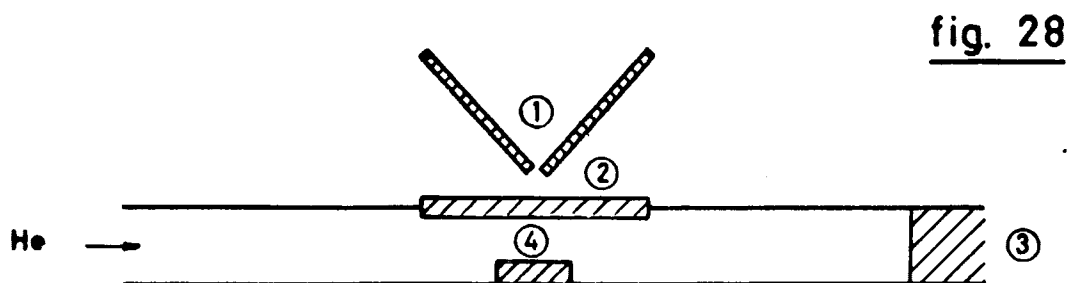


fig. 28

- |                     |
|---------------------|
| ① Arco de carbón    |
| ② Ventana de cuarzo |
| ③ Columna cromat.   |
| ④ Muestra           |

Dispositivo de Pirolisis con energia radiante

lida o en disolución y someterla a pirólisis en un --  
horno unida al cromatógrafo, una vez concluida ésta --  
se rompe la ampolla y los productos de pirólisis son  
arrastrados por el gas portador e introducidos en la  
columna cromatográfica. Este método ha sido utilizado  
por W.B. Swann y H. Cherdron (50).

#### Pirólisis en Crisol calentado por Inducción

Este método de pirólisis fue utilizado por  
Szymansky y colaboradores (35). Consiste en calentar  
por inducción un crisol metálico conteniendo la sustancia  
a degradar, para obtener una calefacción mas homo-  
génea la muestra previamente se mezcla con polvo me-  
talico. Este sistema permite unos tiempos de pirólisis bas-  
tantes breves (entre 10 y 15 segundos) para alcanzar  
temperaturas suficientemente altas (425 a 850°C). El  
sistema permite conocer con buena aproximación la temperatura  
de pirólisis gracias a un termopar unido al  
crisol, sin embargo presenta el grave inconveniente de  
producir efectos catalíticos sobre la degradación.

#### Pirólisis sobre Filamento caliente

Este método es el de uso más general, ha si  
do utilizado entre otros por R.S. Lehrle, J.C. Robb  
(24,103); C.E.R. Jones (38); J. Strassburger (34); J.  
Janak (36); J.E. Guillet (37); W.H. Pariss (39); J. -  
Voigt ( 54); E.E.R. Jones, A.F. Moyles (55); A. Barlow  
R.S. Lehrle, J.C. Robb (103); J. Franc, J. Braka (56);  
Zulaica, Guiochon (96,97), etc..

La muestra a pirolizar se coloca en el filamento dispuesto en forma de hélice; bien sea como laminilla, gránulo, o bien en solución. El filamento se calienta haciendo pasar una corriente de alta intensidad durante unos instantes, con lo cual se produce la pirólisis del polímero. El sistema se monta en la cabeza de la columna cromatográfica de modo que los productos de pirólisis sean arrastrados por el gas portador e introducidos en la columna.

Se debe considerar que los fenómenos producidos al pasar la corriente sobre el filamento conteniendo la muestra son tres:

- 1º Despolimerización o disociación térmica con formación de monómeros u otros fragmentos característicos.
- 2º Degradación térmica secundaria de los productos del apartado anterior.
- 3º Formación de radicales libres de pesos moleculares inferiores.

Como es natural los fenómenos de los apartados 2 y 3 son difíciles de controlar y en general no son aprovechables para la identificación de polímeros ya que los productos obtenidos tienen tiempos de retención pequeños y su separación resulta difícil.

Para obtener una reproductividad suficiente sobre todo con vistas al análisis cuantitativo deberán tenerse muy en cuenta las siguientes condiciones experimentales:

- 1º El depósito del polímero sobre el filamento debe -

ser lo mas uniforme posible para que no se produzcan calentamientos anómalos. Esto se consigue disolviendo el polímero en un disolvente adecuado, - impregnando el filamento y evaporando el disolvente lentamente.

- 2º La temperatura en todo el filamento debe ser uniforme.
- 3º Los valores de la temperatura para un determinado tiempo e intensidad de corriente, deben ser reproducibles.

El método de filamento caliente tiene grandes ventajas con respecto a los otros métodos de pirólisis, pero también tiene le grave inconveniente de no conocer con exactitud la temperatura de pirólisis. Por otra parte, es muy difícil tener una temperatura uniforme en todo el filamento, ya que siempre habrá un gradiente de temperatura desde el centro del hilo - dónde la temperatura será máxima hasta la superficie en dónde será mínima. Así mismo, la temperatura decrecerá desde el centro de la espiral hacia sus extremos. Por todo ello la temperatura del filamento medida en función de su resistencia es solamente una temperatura media, que será afectada por la presencia de la muestra y por cualquier efecto térmico que la acompañe (concretamente por la pirólisis que es una reacción endotérmica). Se impone pues una calibración indirecta del filamento para saber su temperatura. Para temperaturas inferiores a 500°C se calibra frente a sustancias de punto de fusión conocido. Para ello se colocan unos cristalitos de la sustancia en el filamen-

to y se observa su fusión mediante un microscopio. Las temperaturas superiores a 500°C se determinan mediante un pirómetro óptico si bien las medidas no son muy exactas para temperaturas inferiores a 800°C.

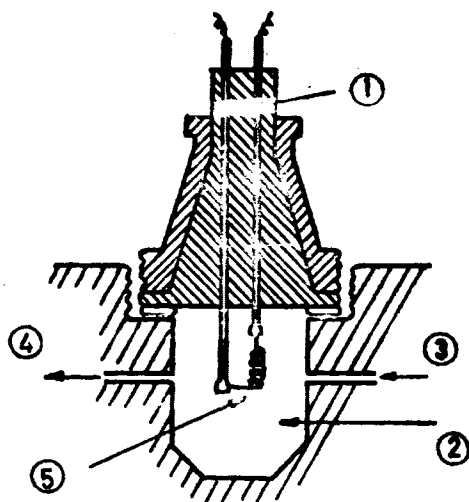
Los tipos más generalizados de unidades de pirólisis de filamento caliente son los de Strassburger y Zulaica que se muestran en las figuras 29 y 30.

#### Pirólisis sobre filamentos ferromagnéticos basados en el punto de Curie.

Este tipo de pirólisis ha sido descrito por Giacobbo y Simon (92). Consta de un pequeño hilo de material ferromagnético de 0,6 mm. de  $\varnothing$ , que se introduce mediante un imán en un capilar de vidrio o de cuarzo dónde se coloca la muestra bien en forma sólida o bien en disolución. El capilar está rodeado por una bobina de inducción. Usando una frecuencia de 450 Khz. se calienta el hilo hasta la temperatura de Curie en un tiempo de  $2 \times 10^{-3}$  segundos. Durante el tiempo de calentamiento -que puede controlarse desde 0.06 segundos a algunos segundos- la temperatura del hilo permanece constante. La temperatura o punto Curie depende de la naturaleza del hilo existiendo aleaciones de hierro, níquel y cobalto que cubren un margen de temperaturas entre 300 y 1000°C.

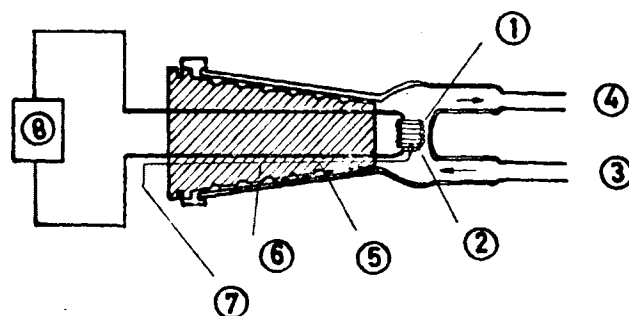
Un pirolizador comercial basado en el punto Curie se muestra en la figura 31.

**fig. 30**



- ① Bloque aislante (teflón)
- ② Cámara de inyección
- ③ Entrada gas portador
- ④ Salida " "
- ⑤ Elemento calefactor

Dispositivo de Pirolisis de filamento caliente (J. Zulaica)



**fig. 29**

- ① Muestra
- ② Elemento calefactor
- ③ Entrada gas portador
- ④ Salida " "
- ⑤ Tubo refractario
- ⑥ Tapón de teflón
- ⑦ Termopar (Al-Cr)
- ⑧ Potenciometro

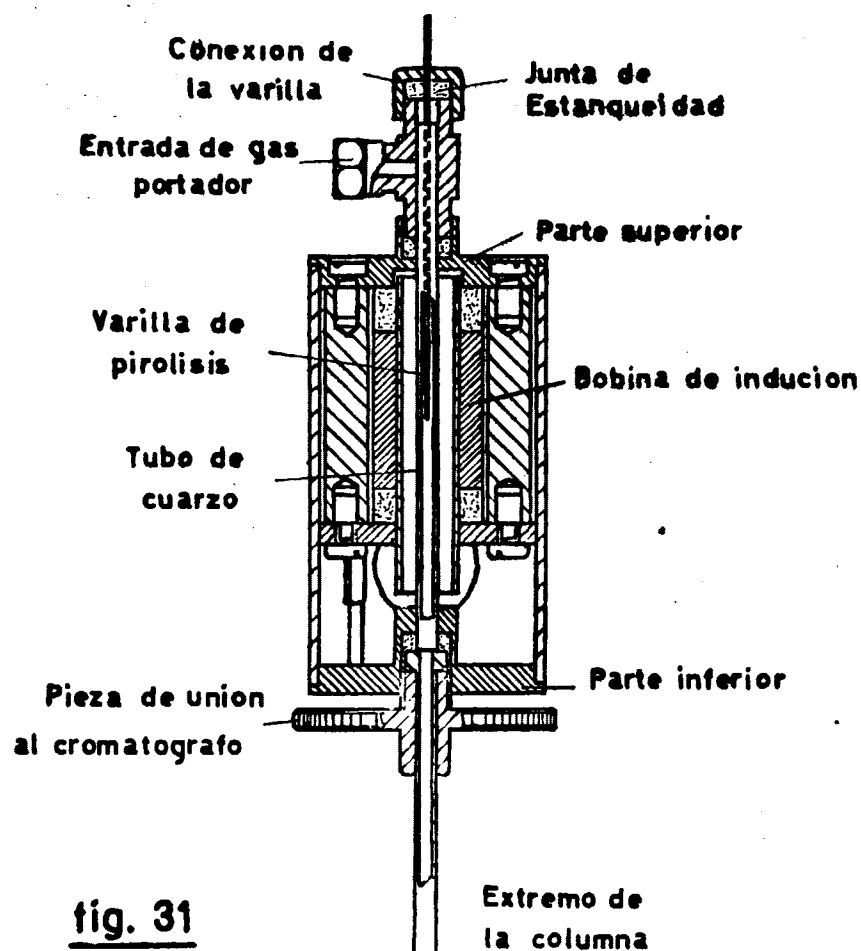
Dispositivo de pirolisis de filamento caliente (J. Strassburger)

## Pirólisis por Radiación Laser

Mucho de los problemas que se plantean en la pirólisis de polímeros pueden ser eliminados si la muestra se calienta lo más rápidamente posible. Esto se puede conseguir fragmentando la muestra con una radiación Laser, este método fue utilizado por vez primera por R.H. Wiley y Veeravagu (110), posteriormente Folmer y Azarraga (117) describen un "Laser de rubí" para fragmentación de moléculas complejas. Recientemente T. Guran, R.J. O'Brien y D.H. Anderson (124) describen la construcción de una Laser unido directamente a la columna cromatográfica y aplicable al análisis de moléculas complejas. El sistema que se muestra en la figura 32 consta de una fuente de radiación Laser (1), un tubo flash montado sobre un reflector cilíndrico (2), un espejo plano (3), un objetivo (4), un ocular (5) y una célula de fragmentación (6). La fuente de radiación Laser está formada por una varilla de silicato con un 3% en peso de óxido de neodimio como agente excitante. El Laser emite radiaciones de 1.03 micrones, con una eficiencia de aproximadamente 0.5 % y una energía de salida de 3 julios/c.c. de varilla.

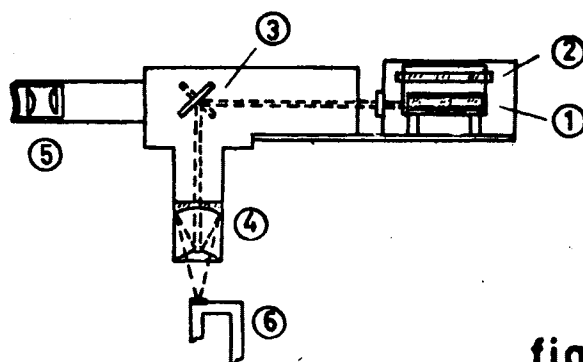
Para incrementar la absorción de la radiación Laser las muestras se deberán preparar mezclando el polímero con carbón en polvo, añadiendo una gota de cloruro de metileno para conseguir la máxima homogenización y formando una pastilla. El tiempo de pirólisis oscila entre 10 y 20 segundos.





**fig. 31**

### Dispositivo de Pirólisis sobre filamento ferromagnético



**fig. 32**

- ① Fuente rayos laser
- ② Tubo flash
- ③ Espejo
- ④ Lente
- ⑤ Ocular
- ⑥ Celula de fragmentacion

### Dispositivo de Pirólisis con radiación laser

VENTAJAS Y DEFECTOS DE LOS DISTINTOS SISTEMAS DE PIROLISIS

<u>SISTEMA</u>	<u>DEFECTOS</u>	<u>VENTAJAS</u>
I.- <u>Vaso cerrado o</u> <u>ampolla cerrada</u>	1º Posibilidad de reacciones secundarias y de isomerización. 2º Posibilidad de pirólisis secundaria si se prolonga el tiempo de pirólisis. 3º Cantidad de muestra demasiado grande, lo cual favorece el fenómeno 1º. 4º Posibilidad de perder los productos más volátiles como consecuencia de los transvases. 5º Tiempo demasiado largo para el análisis. 6º Tiempo excesivo en alcanzar la --	1º Buen control de la temperatura pirólicia. 2º Tiempo de pirólisis controlado.

<u>SISTEMA</u>	<u>DEFECTOS</u>	<u>VENTAJAS</u>
	temperatura de pirólisis.	
II.- <u>Horno con temperatura controlada</u>	<p>1º Posibilidad de reacciones secundarias.</p> <p>2º Cantidad de muestra relativamente grande.</p> <p>3º Necesidad de muestras líquidas para obtener buena reproductibilidad, con la dificultad de elección del disolvente.</p>	<p>1º Buen control de la temperatura de pirólisis.</p> <p>2º Buen control de tiempo de pirólisis.</p> <p>3º Gran reproductibilidad.</p>
III.- <u>Energía radiante</u>	<p>1º Mal control de la temperatura de pirólisis.</p> <p>2º Mal control del tiempo de pirólisis.</p> <p>3º Poca reproductibilidad (solo es -- aconsejable para análisis cualitativos).</p>	<p>1º Versatilidad en cuanto a su utilización, tanto para polímeros sólidos como líquidos.</p>

<u>SISTEMA</u>	<u>DEFECTOS</u>	<u>VENTAJAS</u>
	4º Cantidad de muestra demasiado <u>gran</u> de.	
IV.- <u>Descarga dieléctrica.</u>	1º Mal control de la temperatura de - pirólisis. 2º Mal control del tiempo de pirólisis. 3º Poquísima reproductibilidad. 4º Realización técnica difícil.	
V.- <u>Pirólisis sobre - crisol, calentado por inducción.</u>	1º Son necesarias cantidades relativa- mente grandes de muestra. 2º Posibilidad de reacciones secunda-- rias. 3º Posibilidad de efectos catalíticos sobre la degradación.	1º Control preciso de tiempo y temp ratura de pirólisis. 2º Posibilidad de empleo para el es tudio de los efectos catalíticos sobre la degradación. 3º Buena reproductibilidad.
VI.- <u>Pirólisis sobre - filamento caliente.</u>	1º No se conoce de modo exacto la tem- peratura de pirólisis.	1º Control excelente del tiempo de pirólisis.

## SISTEMA

## DEFECTOS

## VENTAJAS

- 2º Existen gradientes de temperatura desde el centro del hilo a la superficie, y desde el punto medio a los extremos.
- 3º La temperatura del hilo debe cali  
brarse previamente frente a sus--  
tancias de punto de fusión conoci  
do.
- 4º Posibilidad de efectos catalíti--  
cos del hilo sobre la degradación.
- 5º Deberá evitarse el empleo de  $H_2$  -  
como gas portador en las separa--  
ciones cromatográficas, debido a -  
la posible hidrogenación de los -  
productos de pirólisis.

- 2º Muy buena reproductibilidad, siem--  
pre que se controlen perfectamen--  
te las variables de pirólisis.
- 3º Es necesaria una cantidad de mue--  
stra muy pequeña.
- 4º Las reacciones secundarias se li--  
mitan al máximo.
- 5º Buena eficiencia en la separación  
cromatográfica.

SISTEMA	DEFECTOS	VENTAJAS
VII.- <u>Pirólisis sobre filamento ferro magnético.</u>	<p>1º Posibilidad de efectos catalíticos del filamento.</p> <p>2º Presenta un pequeño gradiente de temperatura entre el hilo y las paredes del dispositivo de pirólisis.</p>	<p>1º Conocimiento exacto de la temperatura de pirólisis.</p> <p>2º Buen control del tiempo de pirólisis.</p> <p>3º Pequeña cantidad de muestra.</p> <p>4º Elevada reproductibilidad.</p> <p>5º Buena eficacia en la separación cromatográfica.</p>
VIII.- <u>Pirólisis con laser.</u>	<p>1º Mal conocimiento de la temperatura de pirólisis.</p> <p>2º Realización técnica difícil y costosa.</p>	<p>1º Poco gradiente de temperatura en el dispositivo de pirólisis.</p> <p>2º Pequeña cantidad de muestra.</p> <p>3º Tiempo de pirólisis rapidísimo, con lo que se evitan gradientes</p>

de temperatura en el dispositivo de pirólisis, así como reacciones secundarias.

4º Alto grado de reproductibilidad.

5º Muy buena reproducción cromatográfica (volumen de la cámara de pirólisis muy pequeño).

RESUMEN:

Para análisis interesa utilizar los pirolizadores de filamento, filamento ferromagnético y rayo laser, que aunque no permiten un conocimiento exacto de la temperatura de pirólisis dan alta reproductibilidad y pocas reacciones secundarias. Para estudio de cinética de reacción es recomendado el horno de pirólisis por el conocimiento exacto de la temperatura. El resto de los pirolizadores solo son recomendables para análisis cualitativos. Por último diremos que según R. Levi (10) el pirolizador ideal debería tener las siguientes características: temperatura uniforme y controlada en toda la unidad de pirólisis, tiempo pequeño en alcanzar la temperatura de pirólisis y evacuación rápida de los productos de pirólisis de la zona de calentamiento.

### 3.7.- APLICACIONES

La aplicación fundamental de la Técnica Pirólitica-Cromatografía es la identificación de sustancias de peso molecular elevado en función de los fragmentos de pirólisis obtenidos. De una manera general la identificación de dichos fragmentos se puede realizar directamente por métodos cromatográficos o bien indirectamente mediante otras técnicas auxiliares tales como: E.I.R., E.U.V., E.R.M.N., E.M., etc. etc.

Dentro de los métodos cromatográficos de identificación se pueden distinguir los siguientes:

- 1º Identificación por el "Tiempo de Retención Relativo" (corregido del volumen muerto de la columna -- por sustracción del tiempo de retención del aire) con respecto al tiempo de retención (así mismo corregido) de una sustancia de referencia. La medida es fácil de realizar e independiente de las condiciones experimentales. El inconveniente de este método es la introducción del tipo (standard) interno.
- 2º Identificación por el "Volumen de Retención Específico" ( $V_R$ ). Su determinación exige medidas muy precisas de la velocidad del gas portador, temperatura de la columna, peso de la fase estacionaria y presión de entrada y salida del gas portador en la columna en el momento de la inyección de muestra. El método aunque mas delicado en su realización -- permite conocer con mayor certidumbre la naturaleza del polímero analizado.



3º Identificación por el "Índice de Retención" sobre dos columnas de polaridad muy diferente.

Otros métodos específicos en la identificación de polímeros tales como el propuesto por Barlow y colaboradores (103) y el propuesto por Cox y Ellis (83) son empleados frecuentemente. El primer método - consiste en la representación del diagrama de pirólisis del polímero en función de la temperatura. Estudiando la degradación a diversos valores de ella, se observa una evolución en la altura de los cromatogramas. El método permite distinguir fácilmente diversos polímeros y copolímeros. En el segundo método se representan los tiempos de elución de los picos expresados como porcentaje del tiempo de elución del pico de referencia, el cual es arbitrariamente seleccionado como el pico del último producto eluido después de quince minutos de efectuada la pirólisis.

La identificación sistemática de polímeros por la técnica pirolítica combinada con la cromatografía de gases se inicia con Davison, Staney y Wragg (9), que la aplican al análisis de caucho natural, copolímeros de butadieno con acronitrilo o con estireno, polisobutileno y acetato de polivinilo entre otros. El método consiste en recoger los productos de pirólisis obtenidos a 650°C en atmósfera de  $N_2$  sobre una trampa y analizar los productos condensados en un cromatógrafo de gases previa inyección de una muestra alícuota con una microjeringa. La columna utilizada contenía - como fase estacionaria dinonilftalato.

Subsiguientemente Haslam y Jeffs (12,17,18)

despolimerizan polímeros y copolímeros de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, estireno y acrilato de etilo, a vacío y 350°C estableciendo las "Huellas Dactilares" para cada polímero o copolímero analizado.

Los primeros que acoplaron directamente el dispositivo de pirólisis a la cabeza de la columna -- cromatográfica fueron Radell y Struz (27), los cuales pirolizaron copolímeros de acrilato y metacrilato de metilo en un recipiente metálico que introducían, durante 30 segundos en un baño a 500°C. Transcurrido dicho tiempo los productos de pirólisis eran barridos por el gas portador a la columna cromatográfica, para su separación e identificación.

Lehrle y Robb (24) aplican la técnica piro-lítica cromatográfica al estudio del mecanismo de ruptura de altos polímeros utilizando un pirolizador de filamento. Una misma muestra de polímero fue degradada durante unos segundos en una serie de temperaturas hasta 1000°C, determinando la proporción relativa de los productos de degradación en cada temperatura. Por este camino, se ha demostrado que el proceso principal en la degradación de acetato de polivinilo es la producción de ácido acético a temperaturas intermedias y que el esqueleto de poliacetileno residual es estable y solo sufre degradación a alta temperatura.

Por otra parte la medida de la velocidad de producción de monómero a una temperatura dada puede servir para determinar la energía de activación de la reacción de despolimerización. Sobre este tema Lehman y Brauer (51) concluyen que el estudio cinético de la

reacción de despolimerización sobre películas no es -- correcto porque las reacciones no tienden jamas al -- equilibrio, ya que los productos de la reacción son -- inmediatamente evacuados por el gas portador. Por otra parte las constantes cinéticas dependerían en alto -- grado de la naturaleza y velocidad del gas portador, -- así como de las propiedades térmicas y de la geometría de la unidad de pirólisis.

Strassburger y colaboradores (34) estudian la pirólisis de polímeros comparando los resultados -- obtenidos utilizando un pirolizador de filamento ca-- liente con los conseguidos empleando una ampolla de -- vidrio donde introducen unos miligramos de muestra, -- que pirolizan en un baño a 350°C durante unos segun-- dos y después enfrían en otro de hielo. Muestras de -- 20  $\mu$ l. son analizadas cromatográficamente. Este méto-- do tiene la ventaja de poder sujetar el análisis va-- rias veces con una sola operación de pirólisis, pero tiene el inconveniente de no poder analizar los posi-- bles productos gaseosos.

W.B. Swann (50) describe un aparato de des-- polimerización tipo filamento que une directamente al cromatógrafo y lo aplica al análisis de poliolefinas. La temperatura de pirólisis es de 400°C y el tiempo -- de pirólisis de 15 minutos.

S.R. Porter y A.S. Hoffman (68), describen un pirolizador de pesada automática que se enfría rá-- pidamente y que permite saber la cantidad de producto pirolizado. La aplica a la pirólisis del poliisobuti-- leno. Para la separación cromatográfica utiliza una --

columna de carbowas 15-20 M.

Kitty Ettre y P.F. Varadi (67,70) comparan los resultados obtenidos para la pirólisis de nitrocelulosa, polibutylmetacrilato y alcohol polivinílico por el método del filamento caliente con los obtenidos con un pirolizador tipo horno que ellos diseñan y construyen. Llega a la conclusión de que el pirolizador de filamento caliente tiene desventajas ya que pueden producirse reacciones catalíticas inducidas, así como que es necesario tener el polímero disuelto. El pirolizador tipo horno tiene el inconveniente de que el tiempo de pirólisis es demasiado grande lo cual favorece las reacciones secundarias que puede eliminarse al máximo aumentando el flujo de gas; siempre y cuando no se influya sobre la temperatura de la unidad de pirólisis. La gran ventaja del pirolizador tipo horno es el control exacto de la temperatura de pirólisis.

E.W. Newmann (76) aplica la técnica de pirólisis a poliolefinas. Utiliza un sistema de pirólisis tipo vaso cerrado lo cual le permite analizar varias veces los fragmentos de pirólisis en un solo ensayo. La temperatura de pirólisis la varía entre 360°C y 410°C. La columna utilizada para el análisis de los fragmentos de pirólisis es de aceite de silicona DC-200. Los productos obtenidos dependen del tiempo y de la temperatura de pirólisis, pero oscilan entre el metano y el n-pentano.

Wand Simon y H. Giacobbo (92) introducen por vez primera un pirolizador de Punto Curie para el

análisis de polímeros y copolímeros. Describen las --  
ventajas de este método frente a los pirolizadores --  
clásicos entre los que destacan un control perfecto --  
de tiempo y de temperatura de pirólisis.

Javier Zulaica y G. Guiochon (96,97) hacen  
un crítica general sobre los métodos de pirólisis y --  
sobre la influencia de las variables de pirólisis so-  
bre los fragmentos obtenidos. Proponen un nuevo siste-  
ma de pirólisis de tipo filamento caliente. Aplican --  
la técnica pirólítica al estudio de polímeros hidro--  
carbonados. Para las separaciones cromatográficas em-  
plean las siguientes columnas:

- 1º Alúmina 250-315 , para separación de hidrocarburos  
del C<sub>1</sub> al C<sub>4</sub>.
- 2º Squalano al 5% sobre firebrick 200-250 mallas para  
separación de hidrocarburos C<sub>4</sub> - C<sub>7</sub>.
- 3º Dimetilsulfolano al 5% sobre firebrick 200-250 --  
separación de hidrocarburos C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub>.
- 4º Aceite de silicona SE al 5% sobre firebrick 200-250  
separación de hidrocarburos C<sub>8</sub> - C<sub>13</sub>.
- 5º Polisebacato de neopentilglicol al 5% sobre vidrio  
125-160 para separación de hidrocarburos C<sub>8</sub> - C<sub>13</sub>.

J.C. Sternberg y R. Lithe (98) describen un  
nuevo pirolizador de descarga eléctrica (1 mA. y 300  
v.) que consta de electrodos de carbón poroso en uno  
de los cuales se coloca la muestra ya sea en forma de  
disolución o en forma de una pequeña pastilla. Todo --  
el sistema se monta en la cabeza de la columna cromatográfica de forma que los productos de pirólisis son

inmediatamente barridos por el gas portador e introdu  
cidos en la columna. El método presenta una gran re--  
productividad.

A. Barlow y colaboradores (103) hacen un es  
tudio crítico de todas las variables que intervienen  
en el proceso de pirólisis tales como: tiempo, tempe-  
ratura, dimensiones de la cámara, tamaño de muestra,  
flujo de gas portador, etc. etc. Llegan a la conclu--  
sión de que la reproductividad de los métodos de piró  
lisis depende del control más o menos exacto de dichas  
variables.

Así mismo R.L. Levy (101) estudia la influen  
cia de las variables de pirólisis sobre los productos  
obtenidos y describe cuáles deberían ser las caracte-  
rísticas de un pirolizador ideal, que resultan ser:

- 1º Temperatura de pirólisis perfectamente definida.
- 2º Tiempo en alcanzar la temperatura de pirólisis pe-  
queña.
- 3º Diseño de la unidad de pirólisis de forma que no -  
se produzcan efectos térmicos secundarios.
- 4º Retirada rápida de los productos de pirólisis del  
elemento calefactor con lo cual se evitan las reac-  
ciones secundarias.

L. Jacque y G. Guiochon (104) y S.G. Perry -  
(105) hacen una crítica de los distintos tipos de uni-  
dades de pirólisis, especialmente de los más utiliza-  
dos: el pirolizador tipo horno y el pirolizador de ti  
po filamento, estableciendo las ventajas e inconvenien-  
tes de cada uno. Aplican la técnica a la pirólisis de

elastómeros naturales y artificiales ya sean en forma de polímeros o copolímeros.

Farré Rius y G. Guiochon (108) hacen un estudio de la influencia del tiempo y de la temperatura sobre los productos de pirólisis obtenidos. Establecen que la temperatura ideal de pirólisis es la temperatura característica " $\theta$ " definida por Horowitz y Metzger (75) en la cual ( $w_r/w_0 = 1/e$ ). Prácticamente a la temperatura  $\theta$  el polímero está degradado.

R.H. Wiley (110) introduce por vez primera un pirolizador basado en una radiación Laser producido por un -Laser de Rubí- de 6 pulgadas colocado en un tubo de xenon. Lo aplica al estudio de la degradación térmica de compuestos aromáticos.

B. Guran y R. O'Brien (124), diseñan y construyen un pirolizador tipo Laser que adaptan directamente a la columna cromatográfica y lo aplican a la identificación de sustancias de alto peso molecular entre los que se encuentran los polímeros. Según los autores las reacciones secundarias se eliminan al máximo con lo cual el método resulta altamente reproducible.

W. Ristau (125) introduce nuevas mejoras en los pirolizadores tipo Laser no sólo en cuanto a su precio sino en la reproductividad, lo cual se consigue con un control adecuado de temperatura y de tiempo de pirólisis. Además, las reacciones secundarias están prácticamente eliminadas ya que la cantidad de muestra es del orden del miligramo.

Otros investigadores tales como C.G. Espósi

to (84), Mckinney (85), L. Nebbia (107), R. Audebert (120), Chiu Jeu (133), aplican la técnica pirólítica cromatográfica al estudio de los productos de degradación de diversos tipos de moléculas complejas, discutiendo y estableciendo las condiciones óptimas de pirólisis con el fin de obtener una mayor reproductividad.

En resumen podemos decir que el método Pirólítico Cromatográfico permite el análisis cualitativo y cuantitativo de sustancias poco volátiles y -- se muestra como una técnica rápida y eficaz en la -- identificación de polímeros siempre que ciertas precauciones sean observadas y que las condiciones de -- pirólisis sean perfectamente controladas.



4.- INSTRUMENTACION. CARACTERISTICAS DE LOS POLIMEROS  
INVESTIGADOS

#### 4.1.- TERMOBALANZA

La termobalanza utilizada es una "Mossflow--Stanton modelo  $M_F-H_1$ " cuyas principales características son:

- 1º Intervalo de temperatura de trabajo comprendido -- entre la temperatura ambiente y  $1.450^{\circ}\text{C}$ .
- 2º Temperatura controlada mediante dos termopares Rh-Pt (13/87) montados en serie uno situado junto al crisol dónde se situa la muestra y otro próximo a la resistencia del horno, con ello se consigue disminuir el tiempo de respuesta y mantener la linealidad de la velocidad de calentamiento. La temperatura promedio de las dos soldaduras calientes de los termopares es leída por un milivoltímetro a capacidad, la posición de las agujas o placas del milivoltímetro está sensibilizada por un sistema automático a capacidad que enlaza mecánicamente con el programador de temperatura que transmite esta señal al registro. La fluctuación máxima en la medida de la temperatura es de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ .
- 3º Se puede trabajar a temperatura constante (programa isoterma) o bien con programas de 0.5, 1.0, 2.0,

- 3.0, 4.0, 5.0 y 6.0°/min. Esto se consigue sin mas que sustituir el motor síncrono que regula la subida de la temperatura.
- 4º Posibilidad de trabajo en atmósfera controlada, -- con entrada y salida para los gases.
- 5º Posibilidad de trabajo a vacío, que con bomba de -- difusión puede llegar a  $10^{-6}$  mm.Hg.
- 6º Pesada por doble balanza comunicadas entre sí magnéticamente. La interna, situada próxima al horno aunque aislada térmicamente de él, contiene en uno de sus brazos la varilla protamuestra y en el otro las pesas que se cambian automáticamente. La externa cuyos brazos siguen magnéticamente los de la balanza interna y que transmiten dicho movimiento al registro. La sensibilidad de la balanza es de  $\pm 1$  mgs.
- 7º Horno de resistencia de platino. El control del -- horno se realiza mediante un interruptor alta/baja accionado por el motor síncrono del programador de temperatura.
- 8º El registrador de la termobalanza nos dá dos gráficas; una de temperatura y otra de variación de peso de muestra. La velocidad del diagrama se puede elegir entre 6, 12 y 24" por hora.
- 9º Aunque la escala del registro abarca solo variaciones de peso de 100 mgs., posee un sistema automático de cambio de pesas con lo cual pueden registrarse ganancias o pérdidas de peso de hasta 1 gramo.
- 10º La balanza va equipada con un "timer" (medidor automático de tiempos) cuya función principal es fi-

- 110 -

jar y poner en funcionamiento la balanza a intervalos de 5 minutos. Esto evita los errores de lectura que producirían las vibraciones de los brazos de las balanzas. Al mismo tiempo el trazo sobre el registro facilita el cálculo de la curva derivada.

#### 4.2.- CROMATOGRAFO DE GASES

El cromatógrafo de gases utilizado es un Beckman modelo GC-2A, con detector de conductividad. Temperaturas de trabajo: temperatura ambiente, 40, 70, 100, 130, 160, 190 y 220°C. Válvula para toma de muestras gaseosas.

Registrador marca Bristol modelo Strip-Chart, con seis velocidades de barrido.

#### 4.3.- SISTEMA PIROLIZADOR

Se utiliza como pirolizador el mismo horno de la Termobalanza, la figura 33 muestra un esquema del horno y del cuerpo central de la misma, con los conductos para la entrada y salida de gases, así como los termopares para controlar la temperatura.

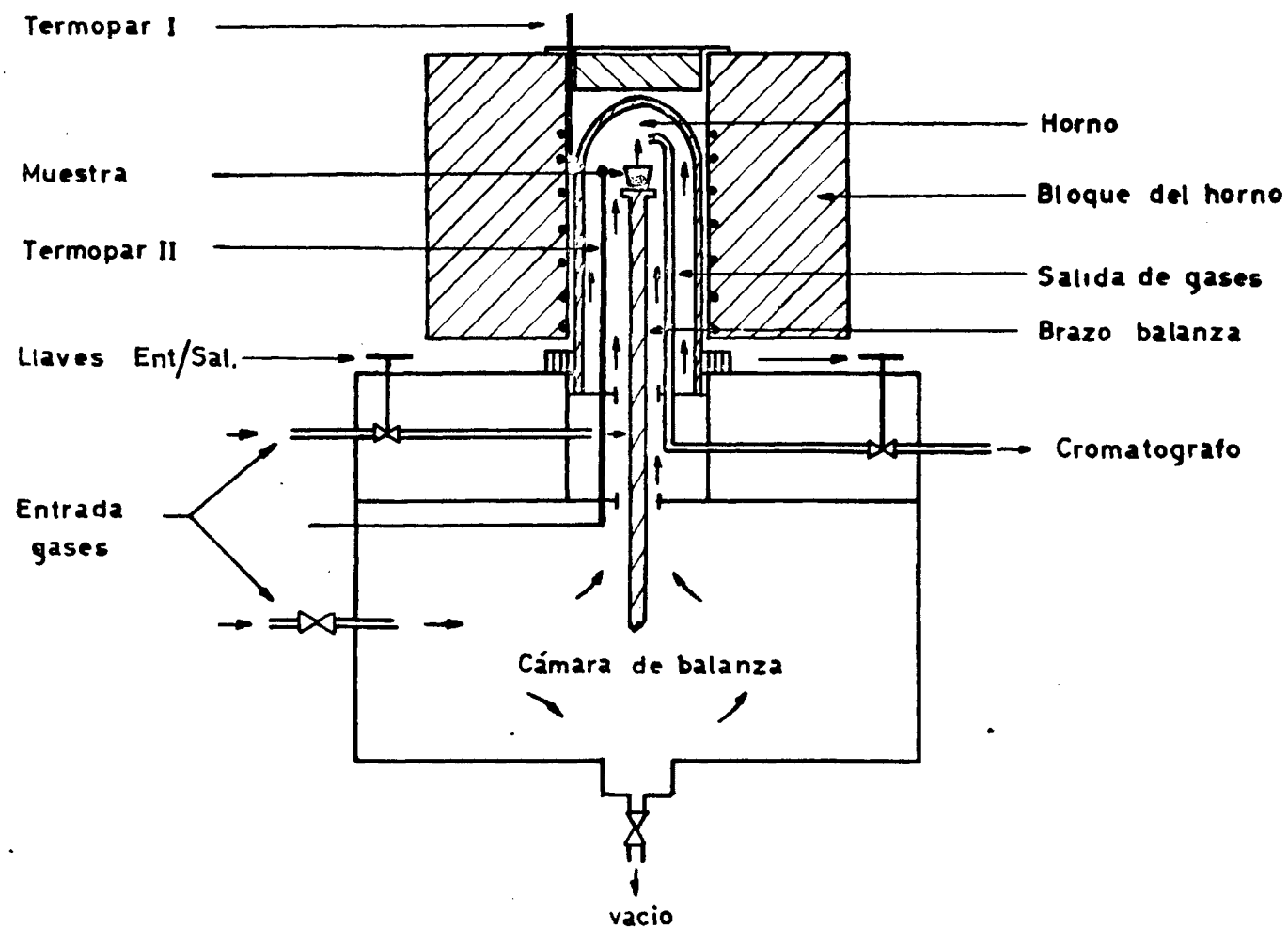


Fig. 33 - Dispositivo para el estudio de los productos de de ra

#### 4.4.- MEDIDOR DE FLUJO DE GASES

Para la medida del flujo de gas ambiente hemos utilizado un cronómetro y un "Medidor de Flujo" del tipo burbuja de jabón calibrado de 0 a 100 cc.

#### 4.5.- COLUMNAS CROMATOGRAFICAS

Para la preparación de todas las columnas se ha utilizado tubo de cobre de 3.2 mm. (d.e.) y 2.0 (d.i.).

El método seguido para el relleno y acondicionamiento de las columnas ha sido el convencional. Las características de las columnas son las siguientes:

- I Columna de n-decilftalato al 20% sobre cromosorbe W (60/80 mallas) de 2 m. de longitud.
- II Columna de Apiezon L al 20% sobre cromosorbe W (60/80 mallas) de 2 m. de longitud.
- III Columna de Aceite de Silicona DC-200 al 15% sobre cromosorbe W (60/80 mallas) de 2 m. de longitud.
- IV Columna de Tamiz Molecular de 5 A de 1.22 m. y tamaño de grano 0.20-0.50 mm. (35/70 mallas).
- V Columna de Gel de Sílice de 1.22 m. y tamaño de grano de 0.200-0.075 (65/200 mallas).

#### 4.6.- CARACTERISTICAS DE LOS POLIMEROS ESTUDIADOS

Las características generales de los polímeros estudiados son las siguientes:

##### Polímero A

Composición	Polifluoretileno
Nombre comercial	Hostaflon
Entidad proveedora	Hoechst Ibérica
Aspecto Físico	Polvo blanco
Peso Molecular medio	
Densidad	2.1 - 2.2 grs./cc.

##### Polímero B

Composición	Polietileno de baja presión
Nombre comercial	Hostalen G.S.
Entidad proveedora	Hoechst Ibérica
Aspecto Físico	Gránulos incoloros
Peso Molecular medio	$10^5$ grs./mol.
Densidad	0.952 grs./cc.

##### Polímero C

Composición	Polipropileno
Nombre comercial	Moplen A.D.
Entidad proveedora	Nitroquímica
Aspecto Físico	Gránulos incoloros
Peso Molecular medio	
Densidad	0.87 grs./cc.

##### Polímero D

Composición	Polietileno de alta presión
Nombre comercial	Fertene Q/1

Polímero D (Continuación)

Entidad proveedora	Nitroquímica
Aspecto Físico	Gránulos incoloros
Peso Molecular medio	
Densidad	0.93 - 0.94 grs./cc.

Polímero E

Composición	Polimetacrilato de metilo
Nombre comercial	-
Entidad proveedora	Departamento de Plásticos (C.S.I.C.) Madrid.
Aspecto Físico	Gránulos incoloros
Peso Molecular medio	
Densidad	1.1 - 1.2 grs./cc.

Polímero F

Composición	Poliestireno
Nombre comercial	--
Entidad proveedora	Departamento de Plásticos (C.S.I.C.) Madrid.
Aspecto Físico	Gránulos incoloros
Peso Molecular medio	$10^5$ grs./mol.
Densidad	1.05 - 1.08 grs./cc.



## 5.- ESTUDIO TERMOGRAVIMETRICO Y CINETICO DE POLIMEROS

Se ha aplicado la Técnica Termogravimétrica Dinámica a los Polímeros comerciales A, B, C, D, E y F. Se ha determinado la estabilidad térmica de dichos Polímeros en atmósferas de aire, nitrógeno, anhídrido carbónico y oxígeno y se han comparado entre sí. Así mismo, hemos estudiado la influencia del flujo de gas ambiente y de la velocidad de calentamiento para cada atmósfera, - sobre la estabilidad térmica del Polímero. Por último, - apoyándonos en los datos termogravimétricos (curvas T.G. y D.T.G.) se han evaluado las constantes cinéticas de la reacción de degradación tales como la Energía de Activación y el Orden de la Reacción para cada ambiente.

#### Método Experimental

La Termobalanza, proporciona de forma directa la curva termogravimétrica (T.G.). La curva termogravimétrica derivada (T.G.D.), se calcula con el "Medidor de tiempos" de la Termobalanza, el cual imprime sobre el registro del termograma una señal cada 5 minutos. Este método da el mismo resultado que si se aplica el "método de las tangentes" a la curva T.G.

En todos los ensayos se ha utilizado una cantidad de muestra de 200 mgs. para evitar su influencia

sobre el hábito de las curvas termogravimétricas. Con el mismo fin en todos los ensayos hemos utilizado un mismo tipo de crisol, a base de alúmina sinterizada y de dimensiones: 21.5 mm. de altura y 15 mm. de diámetro interno máximo.

Todos los ensayos se han realizado por triplicado y se ha tomado la media aritmética de los resultados obtenidos.

Para el cálculo de las constantes cinéticas se ha utilizado el "Método Diferencial-Diferencial" propuesto por Freeman-Carrol (16). La ecuación empírica propuesta (epígrafe 2.5.2), tiene la forma:

$$\frac{\Delta \log (dw/dt)}{\Delta \log w_r} = n - \frac{E}{2.3R} \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \log w_r}$$

La representación gráfica de  $\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$  frente a  $\frac{\Delta (1/T)}{\Delta \log w_r}$  da una línea recta de pendiente:  $m = -E/2.3R$  y de ordenada en el origen:  $b = n$  lo que nos permite respectivamente calcular la Energía de Activación y el Orden de la Reacción de la degradación.

Con frecuencia la evaluación de las constantes cinéticas para porcentajes de degradación inferiores al 15% ( $\alpha < 0.15$ ) por el método de "Freeman-Carrol" da resultados poco seguros, ya que los primeros puntos se apartan del comportamiento lineal. Para el cálculo de la Energía de Activación para valores de  $\alpha$  bajos se ha utilizado la ecuación propuesta por A. W. Coats y J. P. Redfern (71) definida por:

$$\alpha = A RT^2 / \beta E \left[ 1 - (2RT/E) \right] \exp. (-E/RT)$$

válida para  $\alpha \leq 0.3$

La representación del  $\log \alpha / T^2$  frente a  $(1/T)$  de lugar a una línea recta de pendiente:  $m = -E/2.3R$ , lo cual permite calcular la Energía de Activación.

### 5.1.- POLIMERO A

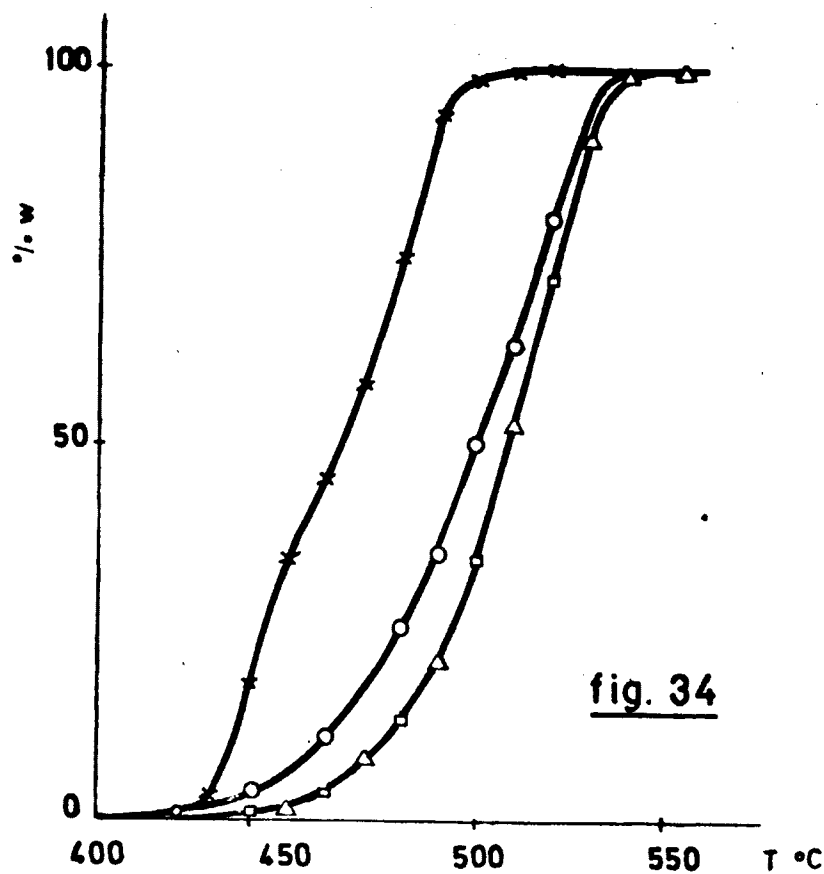
Se ha estudiado la degradación térmica del Polímero en atmósferas de aire, nitrógeno, anhídrido carbónico y oxígeno a flujos distintos y a varias velocidades de calentamiento. A partir de los datos termogravimétricos se han deducido las constantes cinéticas de la reacción de degradación para cada ambiente.

#### 5.1.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.

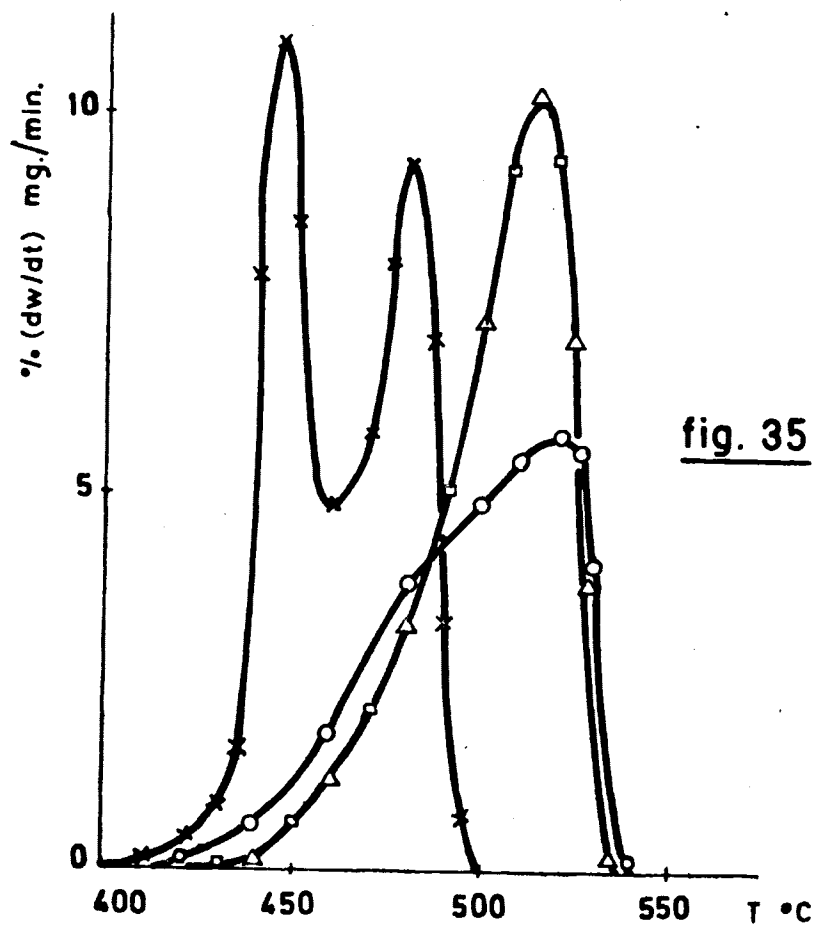
Peso de muestra.....	200 mgs.
Velocidad de calentamiento....	$4 \pm 0,5^\circ\text{C}/\text{min.}$
Velocidad de diagrama.....	12 "/h
Flujo de gas.....	0 cc/min.
Atmósfera de aire.....	( o )
Atmósfera de N <sub>2</sub> .....	( Δ )
Atmósfera de O <sub>2</sub> .....	( × )
Atmósfera de CO <sub>2</sub> .....	( □ )

Los datos obtenidos se han representado en las figuras 34 (T.G.) y 35 (T.G.D.).

A la vista de los resultados obtenidos podemos



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero A  
Curva T.G.



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero A  
Curva T.G.D.

deducir las siguientes conclusiones:

- 1º La degradación en atmósfera de oxígeno comienza a -- una temperatura mas baja que atmósfera de aire y mucho mas que atmósferas de nitrógeno o de anhídrido carbónico. Se puede atribuir a una degradación-combustión prematura de la muestra, debida a la presencia de oxígeno.
- 2º La degradación en atmósferas de nitrógeno y de anhídrido carbónico siguen un camino paralelo, dicha degradación comienza a 400°C y alcanza un máximo en la velocidad de degradación a 515°C con un valor de -- 10.5°C/min. (Fig. 35).
- 3º La curva T.G.D. en atmósfera de oxígeno presenta dos máximos a 445 y 480°C lo cual nos induce a pensar -- que la degradación en dicha atmósfera se verifica en dos etapas con dos mecanismos distintos; uno entre 400 y 460°C y otro entre 460 y 500°C.

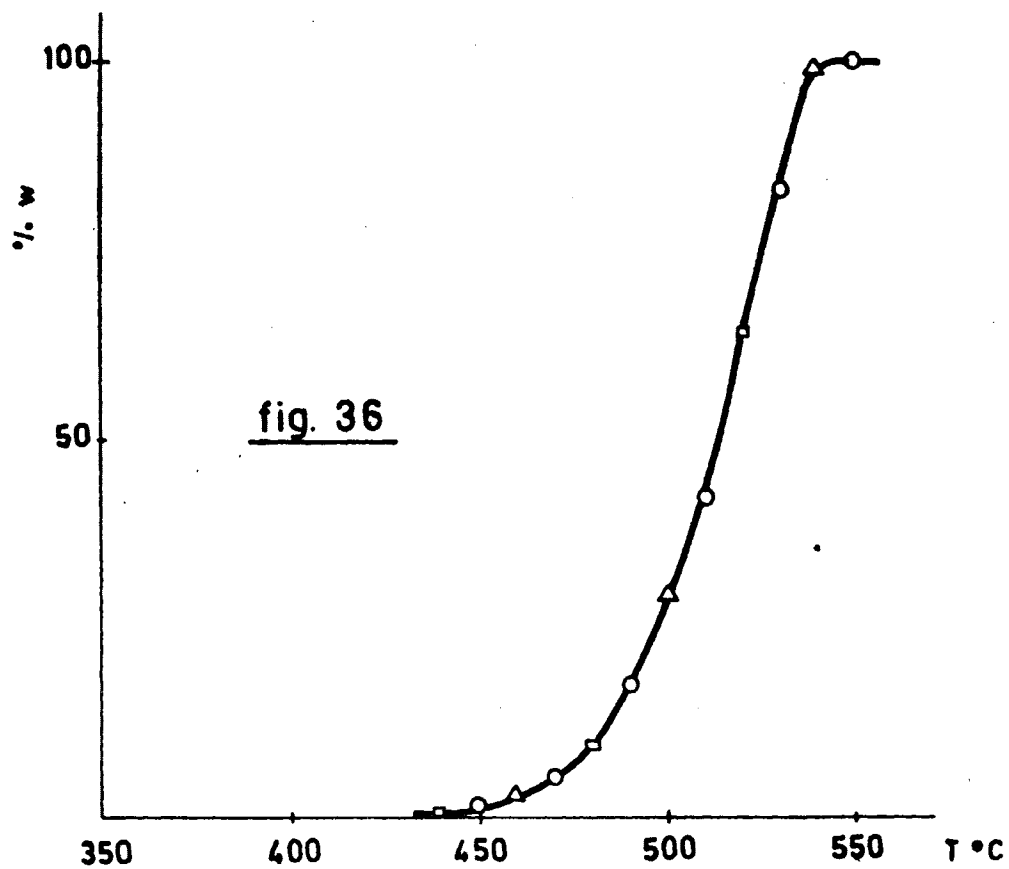
#### 5.1.2.- Influencia del flujo de gas ambiente.

##### Atmósfera de Nitrógeno

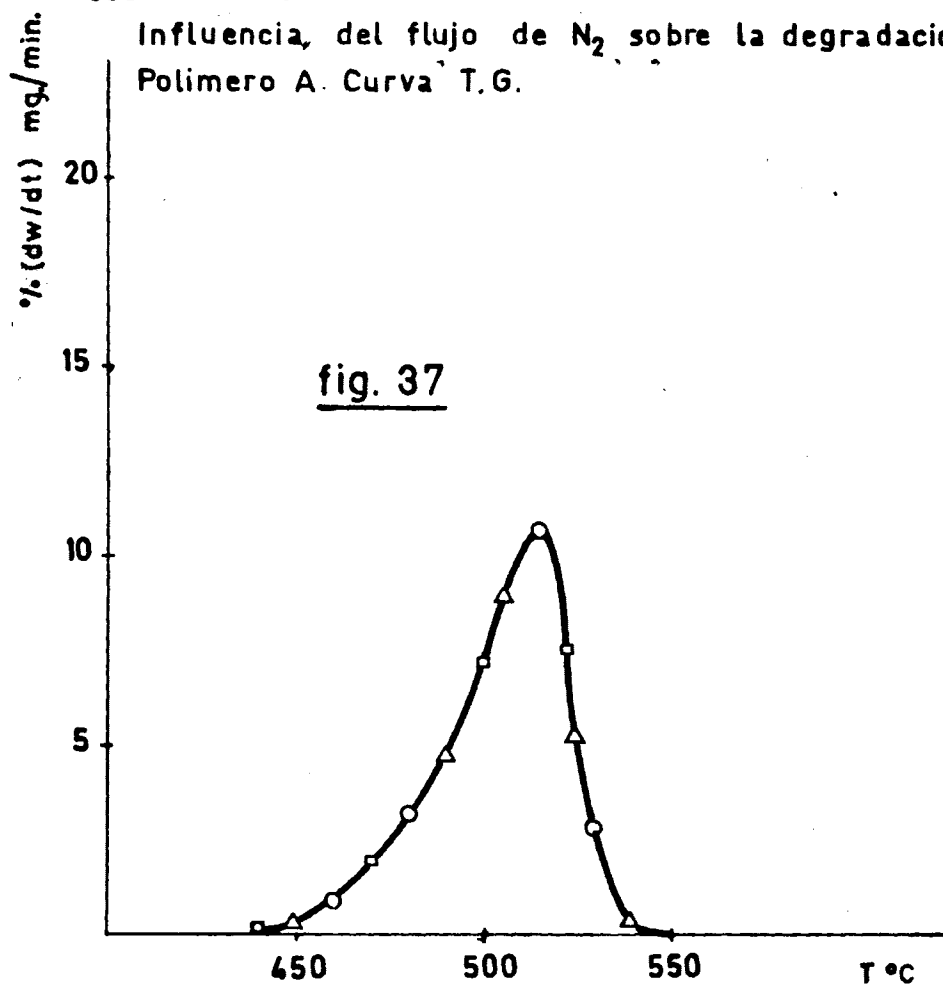
Peso de muestra.....	200 mgs.
Velocidad de calentamiento....	$4 \pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$
Velocidad del diagrama.....	12 "/h.
Flujo de 0 cc/min.....	(▲)
" 120 "	..... (▲)
" 240 "	..... (■)

Los resultados obtenidos se representan en las figuras 36 (T.G.) y 37 (T.G.D.).

En las figuras 36 y 37 se observa la práctica-



Influencia, del flujo de  $N_2$  sobre la degradación del Polimero A. Curva T.G.



Influencia del flujo de  $N_2$  sobre la degradación del Polimero A. Curva T.G.D.

mente nula influencia del flujo de nitrógeno sobre la - degradación.

#### Atmósfera de Oxígeno

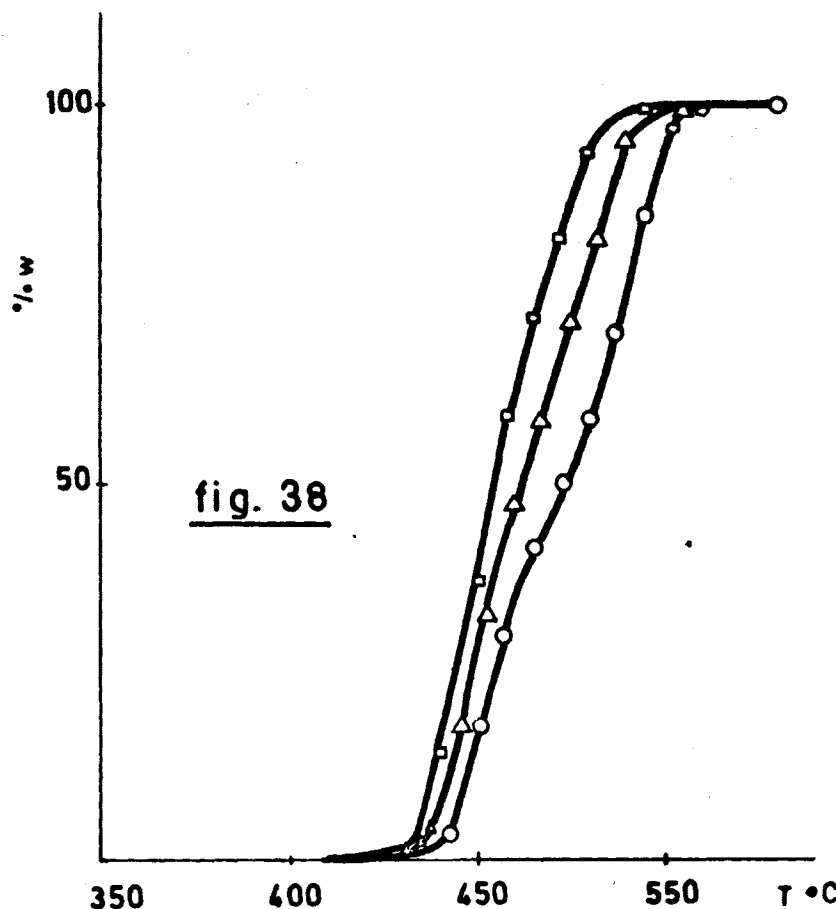
Peso de muestra..... 200 mgs.  
Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$   
Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
Flujo de 0 cc/min..... ( o )  
Flujo de 60 " ..... (  $\Delta$  )  
Flujo de 600 " ..... (  $\square$  )

Los datos obtenidos se han representado en las figuras 38 (T.G.) y 39 (T.G.D.).

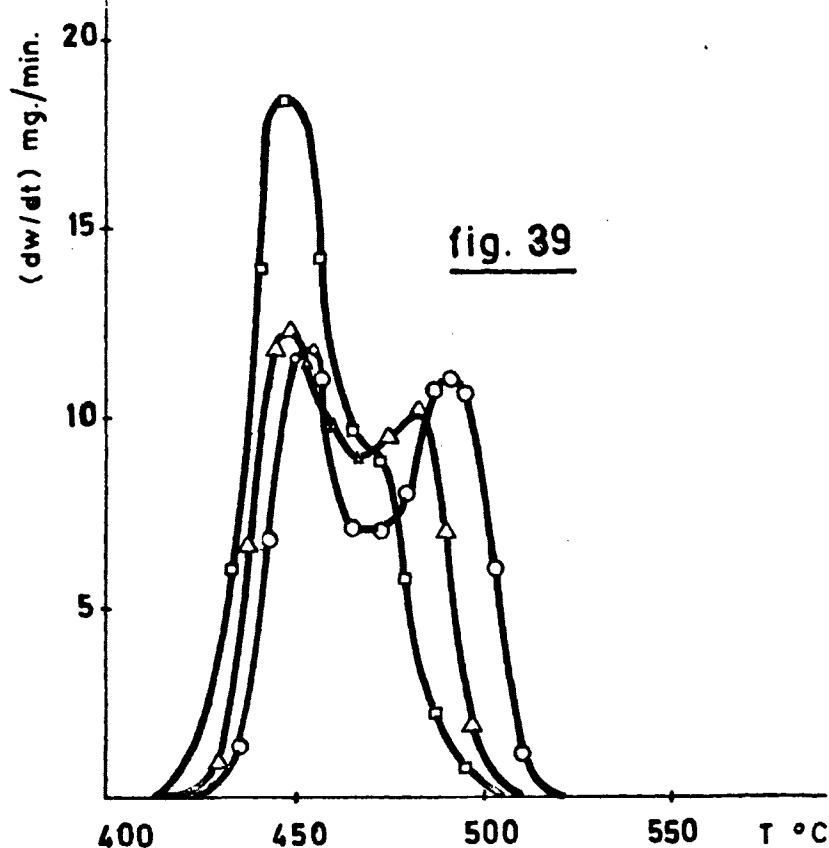
A la vista de los resultados se deducen las si guientes conclusiones:

- 1º La degradación en atmósfera de oxígeno depende enormemente del flujo del mismo. En todos los casos la degradación se inicia hacia los  $400^{\circ}\text{C}$ , siendo muy pequeña hasta aproximadamente  $430^{\circ}\text{C}$  y además independiente del flujo. Sin embargo a partir de dicha temperatura la velocidad de degradación depende del flujo (Fig. 38).
- 2º Para flujo de gas nulo la curva de degradación directa presenta un tramo comprendido entre las temperaturas de  $395$  y  $465^{\circ}\text{C}$  con un máximo a  $455^{\circ}\text{C}$  y que podemos considerar que corresponde a la combustión-degradación del polímero en exceso de oxígeno. A partir de  $465^{\circ}\text{C}$  podemos considerar un segundo peldaño que finaliza a  $520^{\circ}\text{C}$  con un máximo en la velocidad de degradación a  $490^{\circ}\text{C}$  y que podríamos considerar como -- una degradación simple.
- 3º A medida que aumenta el flujo de oxígeno la degrada-





Influencia del flujo de  $O_2$  sobre la degradación del Polímero A. Curva T.G.



Influencia del flujo de  $O_2$  sobre la degradación del Polímero A. Curva T.G.D.

ción del polímero tiende a ser uniforme de forma que para flujos superiores a 600 cc/min. la curva T.G. - es prácticamente una línea recta.

- 4º Los mecanismos de degradación de este polímero en atmósfera de oxígeno se observan mejor en la curva derivada. En efecto las máximas velocidades de degradación y las temperaturas correspondientes son para cada flujo respectivamente:

		$(dw/dt)_{m-1}$	$T_1$	$(dw/dt)_{m-2}$	$T_2$
Flujo	0 cc/min	12.2 mg/min	455°C	11.0 mg/min	490°C
"	60 "	11.6 "	450°C	10.2 "	485°C
"	600 "	18.4 "	450°C	10.2 "	485°C

Se observa que a flujos nulos se obtienen dos máximos perfectamente definidos que se atenúan un poco para flujos de 60 cc/min y tienden a fundirse en uno solo a flujos de 600 cc/min. (Fig. 39).

Resumiendo puede afirmarse que: el mecanismo de degradación del polímero A en atmósfera de oxígeno - es bastante complejo a flujos bajos, pero que dichos mecanismos se simplifican para flujos altos. Esto puede interpretarse como que a flujos bajos existe una competencia entre la degradación térmica propiamente dicha - y una degradación por oxidación-combustión. A medida -- que aumenta el flujo de oxígeno el segundo mecanismo se va imponiendo al primero, de tal forma que cuando aquél es alto solo hay una degradación por oxidación-combus--

ción del polímero.

Atmósfera de Anhídrido Carbónico

Peso de muestra..... 200 mgs.  
Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$   
Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
Flujo de 0 cc/min..... ( o )  
" 60 " ..... (  $\Delta$  )  
" 120 " ..... (  $\square$  )

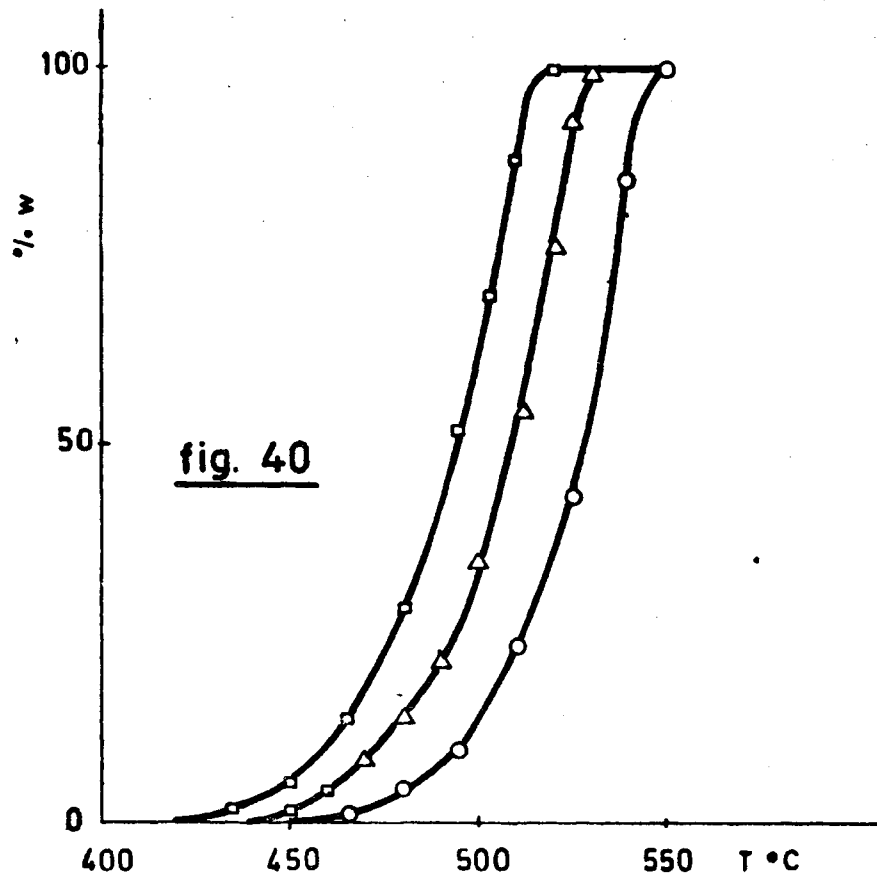
Los resultados obtenidos son idénticos que los que se obtuvieron para flujo nulo, como consecuencia podemos establecer que el flujo de anhídrido carbónico no ejerce influencia alguna sobre la degradación térmica - del polímero.

5.1.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

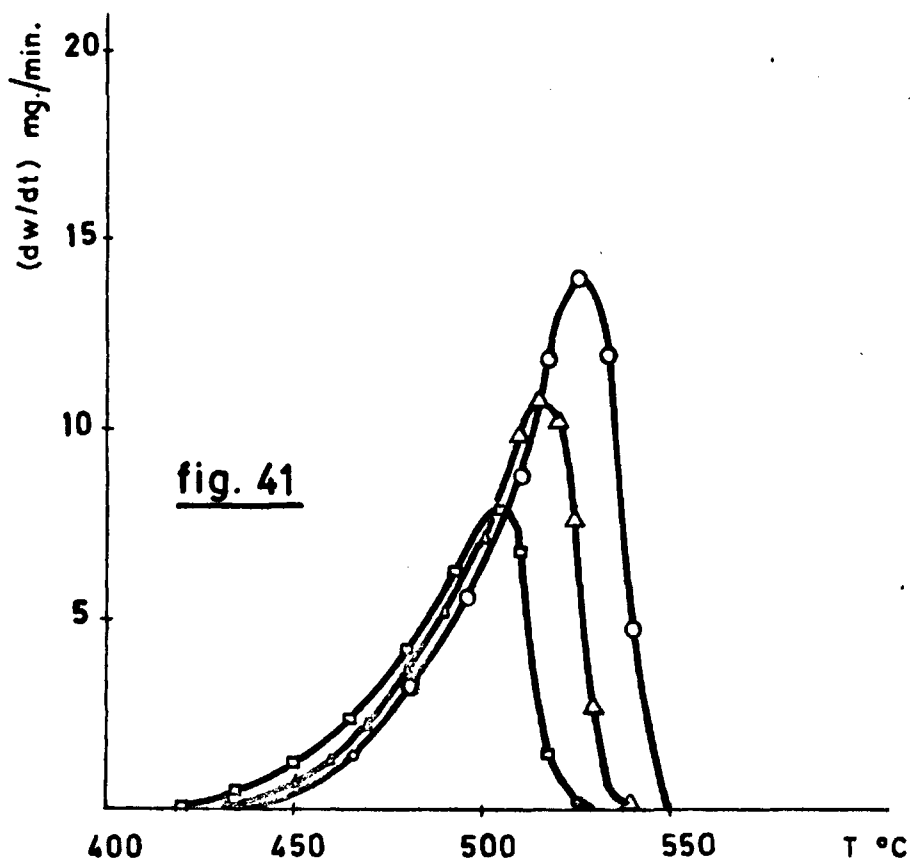
Peso de muestra..... 200 mgs.  
Atmósfera de.....  $\text{CO}_2$   
Velocidad del diagrama..... 12 "/h  
Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}(\text{o})$   
" " ....  $4 \pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}(\Delta)$   
" " ....  $3 \pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}(\square)$

Los resultados se han representado en las figuras 40 y 41 (T.G. y T.G.D. respectivamente). A la vista de ellos pueden deducirse las siguientes conclusiones:

1º La degradación del Polímero A comienza a una temperatura tanto menor cuanto menor sea la velocidad de ca



Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación del Polímero A. Curva T.G.



Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación del Polímero A. Curva T.G.D.

lentamiento.

2º Así mismo las velocidades de degradación máximas, son tanto menores cuanto menor es la velocidad de calentamiento.

3º Los mecanismos de degradación a las distintas velocidades de calentamiento son idénticos como lo demuestra el paralelismo de las curvas de degradación.

Los máximos de velocidad de degradación así como las temperaturas correspondientes son las siguientes:

		$(dw/dt)_m$	T
Vel. cal.	$6 \pm 0.5^\circ\text{C/min.}$	14.0 mgs/min	525°C
"	$4 \pm 0.5^\circ\text{C/min}$	11.8 "	515°C
"	$3 \pm 0.5^\circ\text{C/min}$	8.0 "	508°C

#### 5.1.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

A partir de los datos termogravimétricos se ha realizado el estudio cinético de la reacción de degradación del Polímero A en atmósferas de nitrógeno, anhídrido carbónico y oxígeno, a flujos de gas ambiente variables y se ha calculado la Energía de Activación y el Orden de la Reacción.

##### Atmósfera de Nitrógeno

Se han utilizado los termogramas obtenidos en atmósfera de nitrógeno y realizado a velocidades de calentamiento de 6,4 y  $3 \pm 0.5^\circ\text{C/min.}$  A partir de dichos datos se han obtenido los valores representados en las

TABLAS 3, 4 y 5 respectivamente para cada velocidad de calentamiento. Los valores de  $\Delta \log(dw/dt)/\Delta \log w_r$  y  $-\Delta(1/T)10^3/\Delta \log w_r$  se han representado en las figuras 42, 43 y 44, respectivamente para las TABLAS 3, 4 y 5. Dichos valores definen sendas rectas cuyas pendientes y ordenadas en el origen son respectivamente:

<u>TABLA</u>	<u>Pendiente</u>	<u>Ordenada.0</u>
3	$-13.1 \cdot 10^3$	0.95
4	$-13.7 \cdot 10^3$	1.00
5	$-13.4 \cdot 10^3$	1.05

A partir de estos valores se determinan las Energías de Activación y los Ordenes de Reacción que resultan ser respectivamente: 60, 63 y 61.5 kcal./mol y 0.95, 1.00 y 1.05. Tomando la media aritmética de los resultados obtenidos se establece que la Energía de Activación del Polímero A en atmósfera de nitrógeno es de 61.5 kcal./mol. y el Orden de Reacción es de 1.

Los primeros valores de la degradación del polímero en atmósfera de nitrógeno correspondientes a porcentajes de degradación inferiores al 10% ( $\alpha < 0.1$ ) se anulan del calentamiento lineal. Calculada la Energía de Activación por el método de Coats se obtiene la TABLA 3 bis, cuya representación gráfica (fig. 42 bis) permite calcular la Energía de Activación que resulta ser de  $E = 95$  kcal./mol.

#### Atmósfera de Anhídrido Carbónico

Los resultados obtenidos en atmósfera de anhídrido carbónico coinciden con los obtenidos en ambiente

de nitrógeno por lo cual el mecanismo de degradación es el mismo, lo cual ya había sido establecido anteriormente al comparar los datos termogravimétricos obtenidos en dichas atmósferas.

### Atmósfera de Oxígeno

A partir de los datos termogravimétricos hemos calculado las constantes de la cinética de la reacción de degradación a tres flujos distintos: 0.0 cc/min., 60.0 cc/min., y 600 cc/min. En todos los casos hemos utilizado termogramas realizados a una velocidad de calentamiento de  $6 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min.}$

#### a) Flujo de oxígeno nulo

En la degradación del Polímero A con flujo de oxígeno nulo podemos distinguir tres peldaños que se correspondieran con otros tantos mecanismos de degradación. El primer peldaño abarca desde el comienzo de la degradación hasta la temperatura de  $337^\circ\text{C}$ , en él la degradación es pequeña correspondiendo a un porcentaje máximo del 5% ( $\alpha=0.05$ ). El cálculo de la Energía de Activación para el primer peldaño se ha realizado aplicando la ecuación de Coats. A partir de los datos termogravimétricos se ha obtenido la TABLA VI. Los valores de  $\log \alpha/T^2$  y  $(1/T)10^3$  se han representado en la figura 45, dichos valores definen una línea recta de pendiente:  $m = -21.5 \cdot 10^3$  que permite calcular la Energía de Activación y que resulta ser de  $E = 96 \text{ kcal/mol.}$

El segundo peldaño comprendido entre  $437^\circ\text{C}$  y  $470^\circ\text{C}$ , con un máximo en la velocidad de degradación

a 450°C y que corresponde a un porcentaje del 50% del peso inicial. La aplicación de la ecuación de Freeman-Carrol a los datos termogravimétricos ha permitido obtener la TABLA 7. La representación del  $\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$  frente a  $\frac{\Delta(1/T)10^3}{\Delta \log w_r}$  da lugar a una línea recta (Fig. 46), cuya pendiente y ordenada en el origen resultan ser respectivamente:  $m = -4.5 \cdot 10^3$  y  $n = 0.4$ . A partir de estos valores se pueden calcular la Energía de Activación y el Orden de la Reacción que resultan ser respectivamente:  $E = 20.5 \text{ kcal/mol}$  y  $n = 0.4$ .

El tercer peldaño abarca desde 470°C hasta el final de la degradación con un máximo en la velocidad de la misma a 490°C y un porcentaje de pérdida de peso del 45% del inicial. A partir de los datos termogravimétricos se obtuvo la TABLA 8. Los valores de  $\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$  y  $\frac{\Delta(1/T)10^3}{\Delta \log w_r}$  definen una línea recta de pendiente:  $m = -7.1 \cdot 10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0.1$  (Fig. 47) que nos permite calcular la Energía de Activación y el Orden de la Reacción que resultan ser:  $E = 32 \text{ kcal/mol}$  y  $n = 0$ .

Ha de hacerse constar que los primeros valores de la TABLA 8 correspondientes a porcentajes relativos hasta del 10-15% se apartan del comportamiento lineal ya que dicho intervalo puede considerarse de transición entre los peldaños segundo y tercero. Así mismo, los últimos valores correspondientes a porcentajes absolutos del 5-10% se apartan del comportamiento lineal definiendo valores de  $E$  y  $n$  parecidos a los obtenidos en atmósfera inerte.



b) Flujo de oxígeno de 60 cc/min.

La degradación para este flujo presenta un primer peldaño análogo al obtenido para flujo nulo - por lo tanto el cálculo de las constantes cinéticas se realiza de modo similar al caso anterior, obteniéndose resultados parecidos.

El segundo peldaño abarca desde 437°C hasta aproximadamente 465°C correspondiendo a un porcentaje de pérdida del peso del 55% del inicial. A partir de los datos termogravimétricos se obtuvo la TABLA 9. La representación de los valores  $\Delta \log(dw/dt)/\Delta \log w_r$  frente a  $\Delta(1/T)10^3/\Delta \log w_r$  determinan una línea recta (Fig. 48) de pendiente:  $m = -4.1 \cdot 10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0.45$  que permite calcular respectivamente la Energía de Activación y el Orden de la Reacción que resultan ser de:  $E = 19.5 \text{ Kcal/mol}$  y  $n = 0.5$ .

El tercer peldaño abarca desde 465°C hasta que finaliza la degradación presentando un máximo en la velocidad de degradación a 485°C y correspondiéndole un porcentaje de degradación del 40% del valor inicial. A partir de los datos termogravimétricos se han conseguido los valores de la TABLA 10. La representación de los  $\Delta \log(dw/dt)/\Delta \log w_r$  frente a  $\Delta(1/T)10^3/\Delta \log w_r$  da lugar a una línea recta (Fig. 49) de pendiente:  $m = -8.6 \cdot 10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0.4$  que nos permite determinar la Energía de Activación y el Orden de la Reacción que son:  $E = 39 \text{ kcal/mol}$  y  $n = 0.4$ .

Debe apreciarse que al igual que para flu-

jos nulos los primeros valores de la TABLA 10 se apartan del comportamiento lineal, pueden considerarse como de transición entre los peldaños segundo y tercero. Así mismo los valores obtenidos por encima de 490°C determinan una Energía de Activación y un Orden de Reacción parecidos a los obtenidos en atmósfera inerte.

c) Flujo de oxígeno de 600 cc/min.

Para este flujo además del primer peldaño en el cual los valores de E y n son idénticos a los obtenidos para flujos bajos, nos encontramos con dos peldaños menos definidos que los obtenidos para flujos de 60 cc/min y aún menos que para flujo nulo.

El segundo peldaño comprendido entre 440 y 465°C con un porcentaje de pérdida de peso del 70% del inicial, presenta un máximo en la velocidad de degradación a 445°C. A partir de los datos termogravimétricos hemos obtenido la TABLA 11. Los valores de  $\Delta \log(dw/dt)/\Delta \log w_r$  y  $\Delta(1/T)10^3/\Delta \log w_r$  se han representado en la figura 50. Dichos valores definen una línea recta de pendiente:  $m = -4.8 \cdot 10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0.5$  que permiten respectivamente calcular la Energía de Activación y el Orden de la Reacción y que resultan ser:  $E = 22 \text{ kcal/mol}$  y  $n = 0.5$ .

El tercer peldaño comprendido entre 465°C y el final de la degradación corresponde a un porcentaje del 75-100% de muestra inicial. A partir de los datos termogravimétricos se ha obtenido la TABLA 12. Los valores de  $\Delta \log(dw/dt)/\Delta \log w_r$  y  $\Delta(1/T)10^3/$

120

$\Delta \log w_r$  se han representado en la figura 51. Dichos valores definen una línea recta de pendiente:  $m = -14.0 \cdot 10^3$  y ordenada en el origen  $b = 1$  que nos permite calcular la Energía de Activación y el Orden de Reacción para este peldaño y que resultan ser respectivamente:  $E = 64.0 \text{ kcal/mol}$  y  $n = 1$ .

En resumen la degradación en atmósfera de oxígeno para el Polímero A, presenta una gran complejidad como lo demuestran los datos cinéticos obtenidos. De todas formas cabe distinguir fundamentalmente tres peldaños; uno común e independiente del flujo y otros dos -- que para flujos altos tienden a fundirse en uno sólo. Para el primer peldaño ( $\alpha \leq 0.1$ ) el valor de la Energía de Activación es igual al obtenido en atmósfera inerte. Para el segundo peldaño la Energía de Activación es del orden de  $20 \text{ kcal/mol}$  y el Orden de la Reacción próximo a 0.5 para todos los flujos. Para el tercer peldaño la Energía de Activación depende del flujo siendo tanto -- más elevada cuanto mayor es aquél, así para flujo de  $600 \text{ cc/min.}$  el Orden de la Reacción y la Energía de Activación son similares a los obtenidos en atmósfera inerte. Se ha de hacer constar que aunque las constantes cinéticas son mayores al aumentar el flujo según se ha indicado anteriormente, sin embargo el porcentaje de degradación que comprende el tercer peldaño decrece al aumentar el flujo.

TABLA 3

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero A en atmósfera de Nitrógeno.  
 Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min.

T°C	$(1/T)10^3 \text{ K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	dw/dt	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r}$
450.0	1.3828		99.4	1.9974		0.2	- 0.6990			
		0.0548			0.0280			- 1.0792	- 38.55	1.961
465.0	1.3550		97.7	1.9899		1.2	0.0792			
		0.0270			0.0205			- 0.3010	- 14.80	1.320
480.0	1.3280		93.2	1.9694		2.4	0.3802			
		- 0.0262			- 0.0374			0.2919	- 7.80	0.700
495.0	1.3018		85.5	1.9320		4.7	0.6721			
		- 0.0511			- 0.1369			0.5788	- 4.23	0.374
510.0	1.2769		68.0	1.8325		9.1	0.9590			
		- 0.0632			- 0.2251			0.6198	- 2.75	0.280
517.5	1.2648		55.5	1.7443		10.0	1.0000			
		- 0.0751			- 0.3259			0.6532	- 2.00	0.229
525.0	1.2529		44.0	1.6435		10.8	1.0334			
		- 0.0868			- 0.5217			0.6767	- 1.30	0.166
532.5	1.2412		28.0	1.4477		11.4	1.0569			
		- 0.0992			- 0.7933			0.6241	- 0.79	0.125
540.0	1.2298		15.0	1.1761		10.1	1.0043			
		- 0.1094			- 1.4243			0.3832	- 0.27	0.078
547.5	1.2186		3.5	0.5441		5.8	0.7634			

TABLA 3(bis)

Evaluación de la Energía de Activación de la Degradación del Polímero A en atmósfera de Nitrógeno.  
Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min. 1º Peldaño ( $0.00 < \alpha < 0.10$ )

T°C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$T^2 \text{ } 10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$	$\alpha 10^2$	$(\alpha/T^2)10^{-8}$	$\log(\alpha/T^2)$
452.5	1.3880	5.28	0.60	1.14	- 7.9431
460.0	1.3640	5.39	1.30	2.40	- 7.6198
467.5	1.3501	5.48	2.30	4.20	- 7.3768
475.0	1.3366	5.55	4.20	7.57	- 7.1209
482.5	1.3233	5.70	6.80	11.90	- 6.9245
490.0	1.3103	5.85	10.00	17.20	- 6.7645

TABLA 4

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero A en atmósfera de Nitrógeno.

Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min.

T°C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% w <sub>r</sub>	log w <sub>r</sub>	$\Delta \log w_r$	dw/dt	log(dw/dt)	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log}$
440.0	1.4022		99.1	1.9961		0.2	- 0.6990			
		0.1414			0.5180			- 1.6021	- 3.10	0.27
450.0	1.3820		97.9	1.5180		0.4	- 0.3979			
		0.1220			0.5137			- 1.3010	- 2.56	0.23
460.0	1.3640		95.8	1.9814		0.8	- 0.0969			
		0.1032			0.5043			- 1.0000	- 1.98	0.20
470.0	1.3456		92.3	1.9652		1.3	0.1139			
		0.0848			0.4881			- 0.7892	- 1.63	0.17
480.0	1.3277		87.3	1.9410		2.2	0.3424			
		0.0660			0.4639			- 0.5607	- 1.21	0.14
490.0	1.3103		79.1	1.9004		3.2	0.5051			
		0.0495			0.4233			- 0.3980	- 0.94	0.11
500.0	1.2934		68.0	1.8325		4.6	0.6628			
		0.0326			0.3554			- 0.2403	- 0.68	0.09
510.0	1.2769		50.0	1.6990		7.2	0.8573			
		0.0161			0.2228			- 0.0458	- 0.21	0.07
520.0	1.2608		30.0	1.4771		8.0	0.9031			
		- 0.0157			- 0.4357			- 0.0110	0.02	0.03
530.0	1.2451		11.0	1.0414		7.8	0.8921			
		- 0.0310			- 1.7781			- 0.2899	0.16	0.01
540.0	1.2298		0.5	- 0.3010		4.2	0.6232			

TABLA 5

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero A. en atmósfera de Nitrógeno

Velocidad de calentamiento  $3 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Flujo de gas  $9 \text{ cc}/\text{min}$ .

$T^\circ\text{C}$	$(1/T)10^3 \text{ K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	$dw/dt$	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)10^3}{\Delta \log w_r}$
420.0	1.4427		99.5	1.9978		0.2	- 0.6990			
		0.0599			0.0210			- 0.7818	- 36.70	2.850
435.0	1.4121		98.0	1.9948		0.5	- 0.3010			
		0.0293			0.0180			- 0.3838	- 21.55	1.625
450.0	1.3828		94.8	1.9768		1.2	0.0828			
		- 0.0281			- 0.0423			0.3151	- 7.45	0.665
465.0	1.3547		86.0	1.9355		2.5	0.3979			
		- 0.0551			- 0.1255			0.5704	- 4.55	0.441
480.0	1.3277		71.0	1.8513		4.5	0.6532			
		- 0.0682			- 0.2023			0.5984	- 2.96	0.338
487.5	1.3146		59.5	1.7747		4.8	0.6812			
		- 0.0810			- 0.3001			0.6954	- 2.33	0.270
495.0	1.3018		47.5	1.6767		6.0	0.7782			
		- 0.0936			- 0.6758			0.8148	- 1.21	0.138
502.5	1.2892		20.0	1.3010		7.9	0.8976			
		- 0.1059			- 0.9161			0.7497	- 0.82	0.114
510.0	1.2769		11.5	1.0607		6.8	0.8325			

TABLA 6

Evaluación de la Energía de Activación de la Degradación del Polímero A en atmósfera de Oxígeno.

Velocidad de Calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min. 1° Peldaño ( $0.00 < \alpha < 0.05$ )

T °C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$T^2 \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$	$\alpha 10^{+3}$	$(\alpha/T^2)10^{-9}$	$\log(\alpha/T^2)$
400.0	1.4851	4.54	0.00	-	-
407.5	1.4691	4.63	1.00	2.15	- 8.6676
415.0	1.4531	4.73	2.60	5.50	- 8.2596
418.5	1.4457	4.80	3.70	7.80	- 8.1079
422.5	1.4374	4.85	5.50	11.13	- 7.9469
426.0	1.4303	4.90	8.00	16.33	- 7.7878
430.0	1.4221	4.92	13.00	26.50	- 7.5768
434.0	1.4141	4.94	21.00	42.50	- 7.3716
437.5	1.4071	5.02	29.00	56.50	-7.2480



TABLA 7

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero A en atmósfera de Oxígeno.

Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Flujo de gas  $\underline{0}$  cc/min.  $2^\circ$  Peldaño ( $0.05 < \alpha < 0.55$ ).

$T^\circ\text{C}$	$(1/T)10^3 \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	$w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	$dw/dt$	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r}$
437.5	1.4071		99.5	1.9978		15.2	1.1818			
		0.0069			0.0699			- 0.2496	- 3.57	0.098
441.0	1.4002		84.5	1.9279		27.0	1.4314			
		- 0.0174			- 0.1084			- 0.0082	0.08	0.161
450.0	1.3828		66.0	1.8185		26.5	1.4232			
		- 0.0550			- 0.2467			- 0.0422	0.17	0.101
454.0	1.3752		48.0	1.6812		24.5	1.3892			
		- 0.0316			- 0.3964			- 0.0890	0.22	0.080
457.5	1.3686		34.0	1.5315		22.0	1.3424			
		- 0.0381			- 0.6269			- 0.1642	0.26	0.060
461.0	1.3621		20.0	1.3010		18.5	1.2672			
		- 0.0455			- 0.9279			- 0.2553	0.28	0.049
465.0	1.3547		10.0	1.0000		15.0	1.2355			

TABLA 8

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero A en atmósfera de Oxígeno.  
 Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas C cc/min. 3º Peldaño ( $0.55 < \alpha < 1.00$ ).

T °C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	dw/dt	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log}$
465.0	1.3547		99.5	1.9878		10.3	1.0128			
		0.0529			0.5564			- 0.2882	- 0.54	0.09
472.5	1.3411		86.0	1.9345		11.5	1.0607			
		0.0393			0.5014			- 0.2463	- 0.49	0.07
480.0	1.3277		73.0	1.8633		13.5	1.1239			
		0.0259			0.4319			- 0.1771	- 0.41	0.06
484.0	1.3207		62.5	1.7959		16.6	1.2201			
		0.0189			0.3645			- 0.1209	- 0.33	0.05
487.5	1.3146		51.5	1.7118		16.7	1.2227			
		0.0128			0.2704			- 0.0783	- 0.29	0.04
491.5	1.3077		41.0	1.6128		18.3	1.2625			
		0.0059			0.1814			- 0.0385	- 0.21	0.03
495.0	1.3018		27.0	1.4314		20.0	1.3010			
		- 0.0059			- 0.2139			- 0.0338	0.16	0.02
498.5	1.2959		16.5	1.2175		18.5	1.2672			
		- 0.0126			- 0.5283			- 0.2882	0.55	0.02
502.5	1.2892		8.0	0.9031		10.3	1.0128			

TABLA 9

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero A en atmosfera de Oxígeno.

Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 60cc/min. 2º Peldaño ( $0.05 < \alpha < 0.60$ ) .

T°C	$(1/T)10^3 \text{ K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% w <sub>r</sub>	log w <sub>r</sub>	$\Delta \log w_r$	dw/dt	log(dw/dt)	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)10^3}{\Delta \log w_r}$
437.5	1.4071		99.5	1.9878		14.1	1.1493			
		0.0147			0.1335			- 0.2124	- 1.40	0.110
445.0	1.3924		71.5	1.8543		23.0	1.3617			
		- 0.0067			- 0.0946			- 0.0193	0.20	0.077
448.5	1.3857		57.5	1.7597		22.0	1.3424			
		- 0.0143			- 0.2208			- 0.0499	0.22	0.065
452.5	1.3781		43.0	1.6335		20.5	1.3118			
		- 0.0210			- 0.3358			- 0.0829	0.24	0.060
456.0	1.3714		33.0	1.5185		19.0	1.2788			
		- 0.0284			- 0.5119			- 0.1313	0.26	0.055
460.0	1.3640		22.0	1.3424		17.0	1.2304			
		- 0.0358			- 0.7082			- 0.2003	0.28	0.051
464.0	1.3566		14.0	1.1461		14.5	1.1614			

TABLA 10

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero A en atmósfera de Oxígeno.

Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 60 cc/min. 3º Peldaño ( $0.60 < \alpha < 1.00$ )

T°C	(1/T)10 <sup>3</sup> °K	(1/T)10 <sup>3</sup>	% w <sub>r</sub>	log w <sub>r</sub>	log w <sub>r</sub>	dw/dt	log(dw/dt)	log(dw/dt)	$\frac{\log(dw/dt)}{\log w_r}$	$\frac{(1/T)}{\log}$
467.5	1.3500		99.5	1.9978		21.8	1.3385			
		0.0062			0.0623			- 0.0117	- 0.189	0.10
471.0	1.3438		86.3	1.9355		22.4	1.3502			
		- 0.0078			- 0.0752			0.0115	- 0.153	0.09
475.0	1.3366		72.5	1.8603		23.0	1.3617			
		- 0.0134			- 0.1646			0.0477	- 0.275	0.07
478.5	1.3304		59.0	1.7709		25.0	1.3979			
		- 0.0206			- 0.3071			0.0648	- 0.200	0.06
482.5	1.3232		42.5	1.6284		26.0	1.4150			
		- 0.0267			- 0.5041			0.0477	- 0.095	0.05
486.0	1.3171		27.0	1.4314		25.0	1.3979			
		- 0.0335			- 0.8386			- 0.0760	0.090	0.04
490.0	1.3103		12.5	1.0969		18.8	1.2742			
		- 0.0395			- 1.2365			- 0.3817	0.310	0.03
493.5	1.3043		5.0	0.6990		9.3	0.9685			
		- 0.0463			- 1.7595			- 0.7270	0.380	0.02
497.5	1.2975		1.5	0.1761		4.2	0.6232			

TABLA 11

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero A en atmosfera de Oxígeno.

Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 600cc/min. 2º Peldaño ( $0.05 < \alpha < 0.75$ )

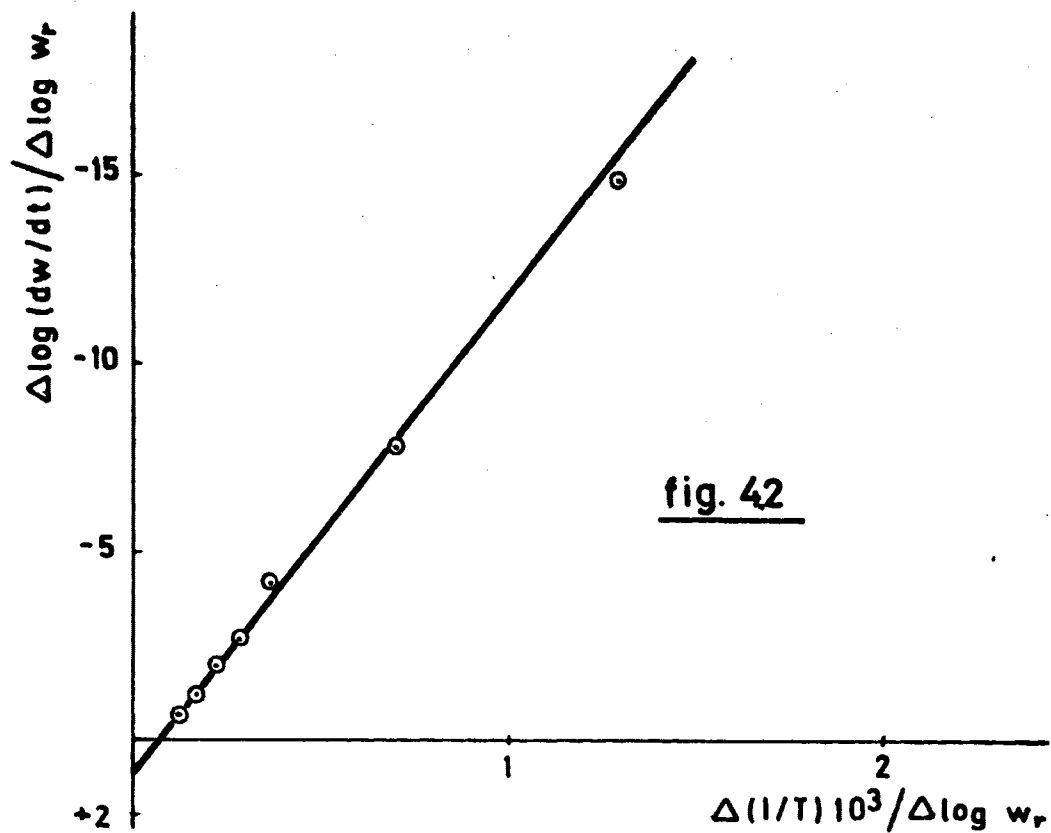
T °C	$(1/T)10^3$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	$dw/dt$	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log}$
442.5	1.3973		86.2	1.9355		22.6	1.3541			
		- 0.0072			- 0.0812			- 0.0019	0.023	0.08
446.2	1.3901		71.5	1.8543		22.5	1.3522			
		- 0.0145			- 0.1683			- 0.0117	0.070	0.08
450.0	1.3828		58.5	1.7672		22.0	1.3424			
		- 0.0286			- 0.4657			- 0.0753	0.160	0.06
457.0	1.3687		29.5	1.4698		19.0	1.2788			
		- 0.0426			- 0.9143			- 0.2402	0.265	0.04
465.0	1.3547		10.5	1.0212		13.0	1.1139			

TABLA 12

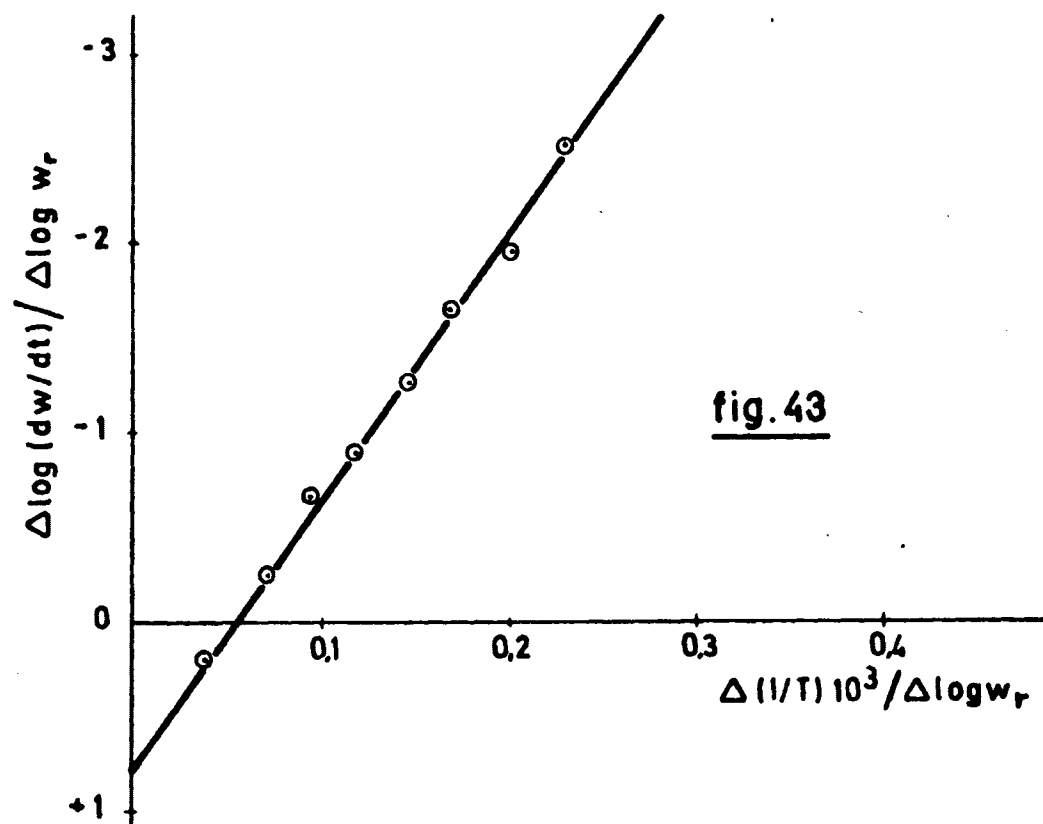
Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero A en atmósfera de Oxígeno.

Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 600cc/min. 3º Peldaño ( $0.75 < \alpha < 1.0$ )

T°C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% w <sub>r</sub>	log w <sub>r</sub>	$\Delta \log w_r$	dw/dt	log(dw/dt)	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r}$
465.0	1.3547		99.5	1.9978		33.5	1.5250			
		- 0.0136			- 0.2125			- 0.0065	0.03	0.064
472.5	1.3411		61.0	1.7853		33.0	1.5185			
		- 0.0220			- 0.6021			- 0.2240	0.37	0.044
480.0	1.3277		25.0	1.3979		20.0	1.3010			
		- 0.0401			- 1.1545			- 0.5250	0.45	0.035
487.5	1.3146		7.0	0.8451		10.0	1.0000			
		- 0.0529			- 1.6990			- 0.9229	0.55	0.031
495.0	1.3018		2.0	0.3010		4.0	0.6021			



Evaluación de E yn en el Polímero A. Atmosferas de N<sub>2</sub>  
 Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C/min.}$



Evaluación de E yn en el Polímero A. Atmosferas de N<sub>2</sub>  
 Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C/min.}$

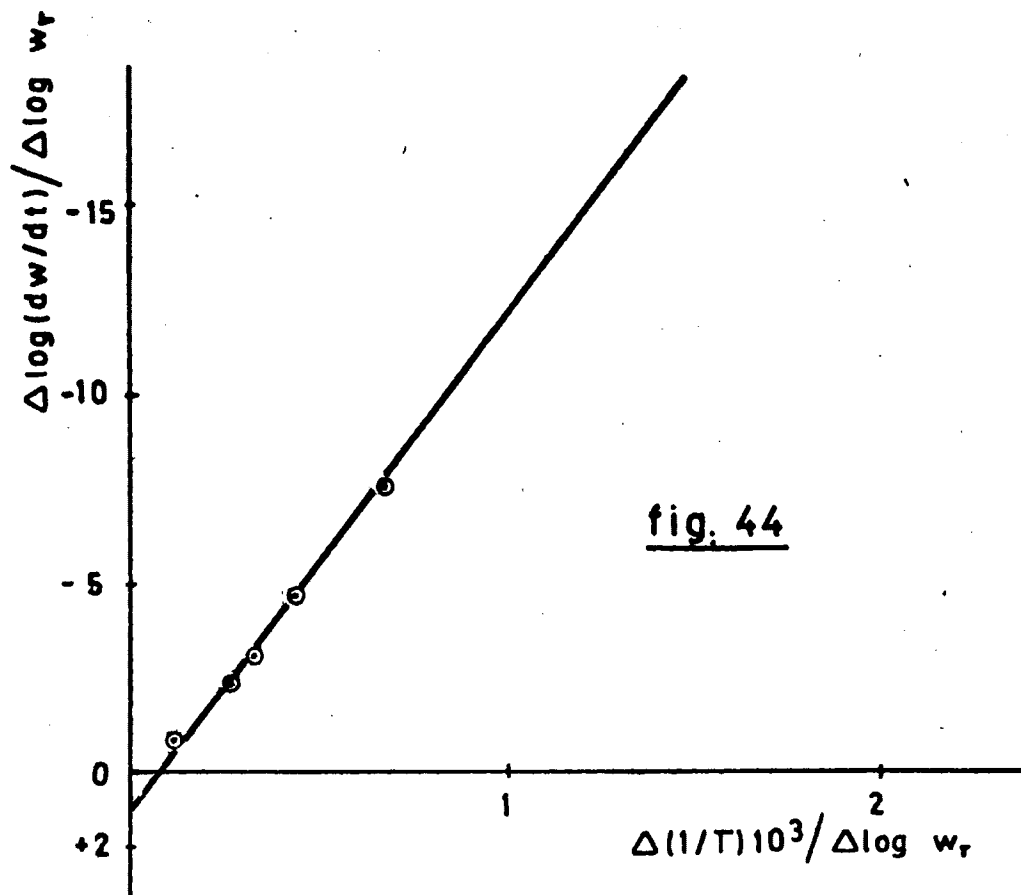


fig. 44

Evaluación de E y n en el Polímero A. Atmósferas de  $N_2$ .  
Velocidad de calentamiento  $3 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$ .

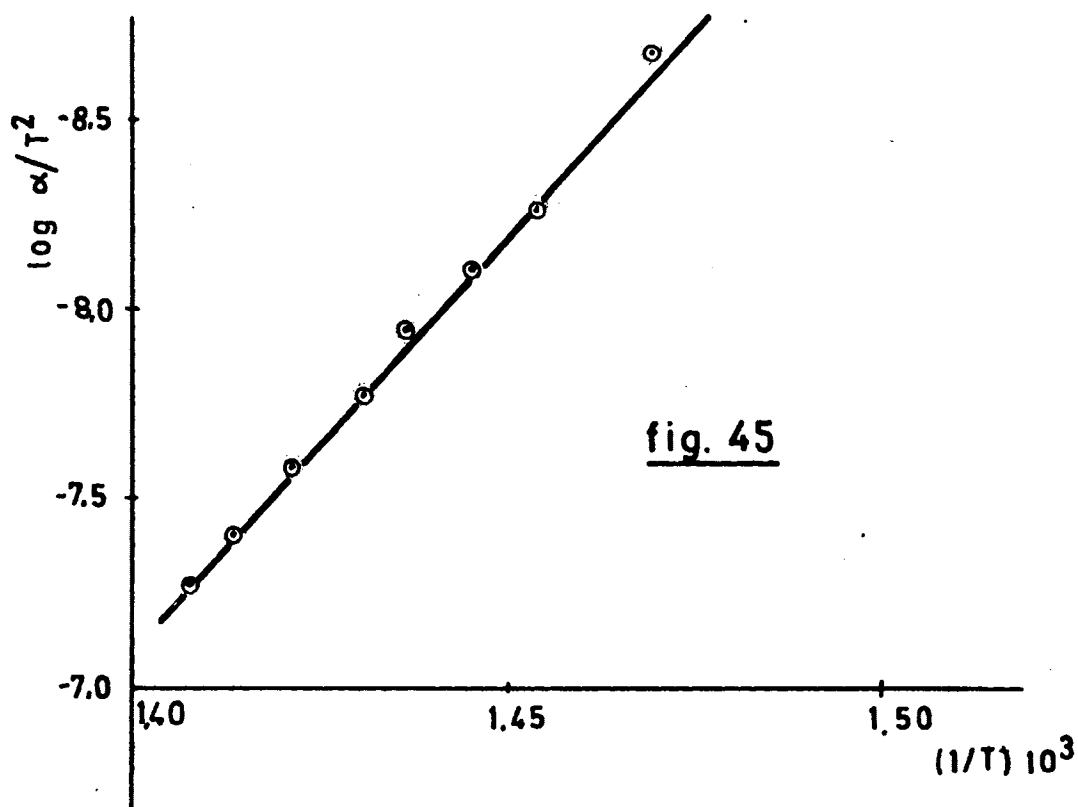
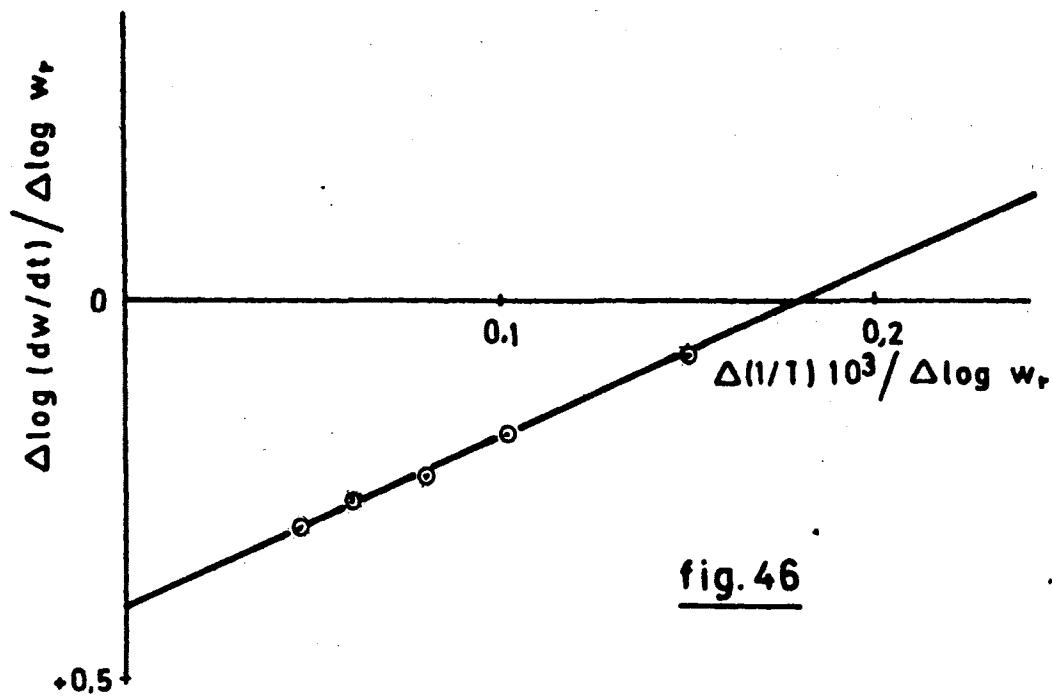


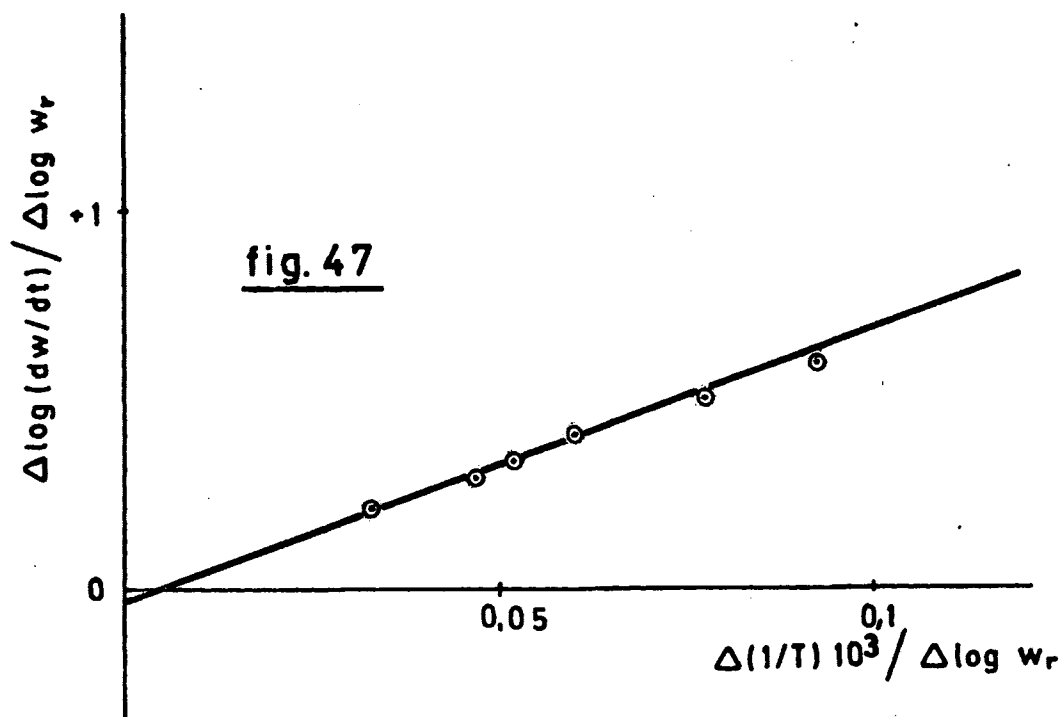
fig. 45

Evaluación de E y n en Polímero A. Atmosferas de  $O_2$ .  
Flujo de  $0 \text{ cc/min}$  12 Peldaño

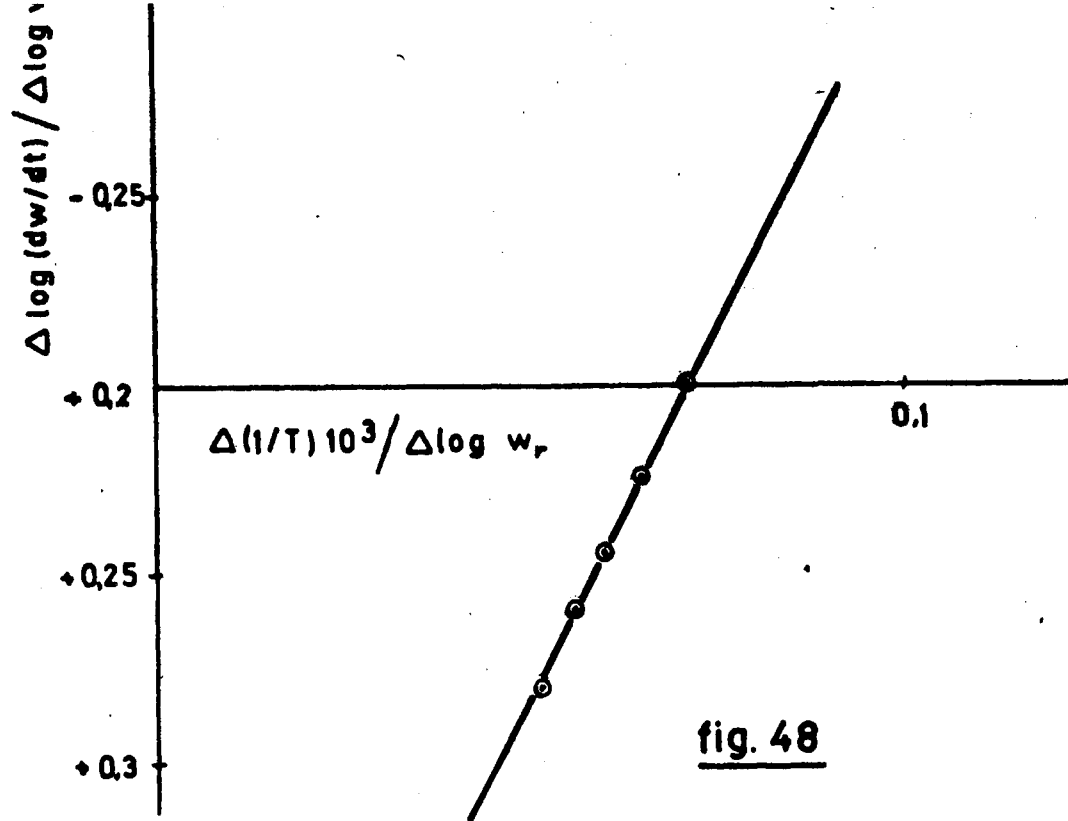




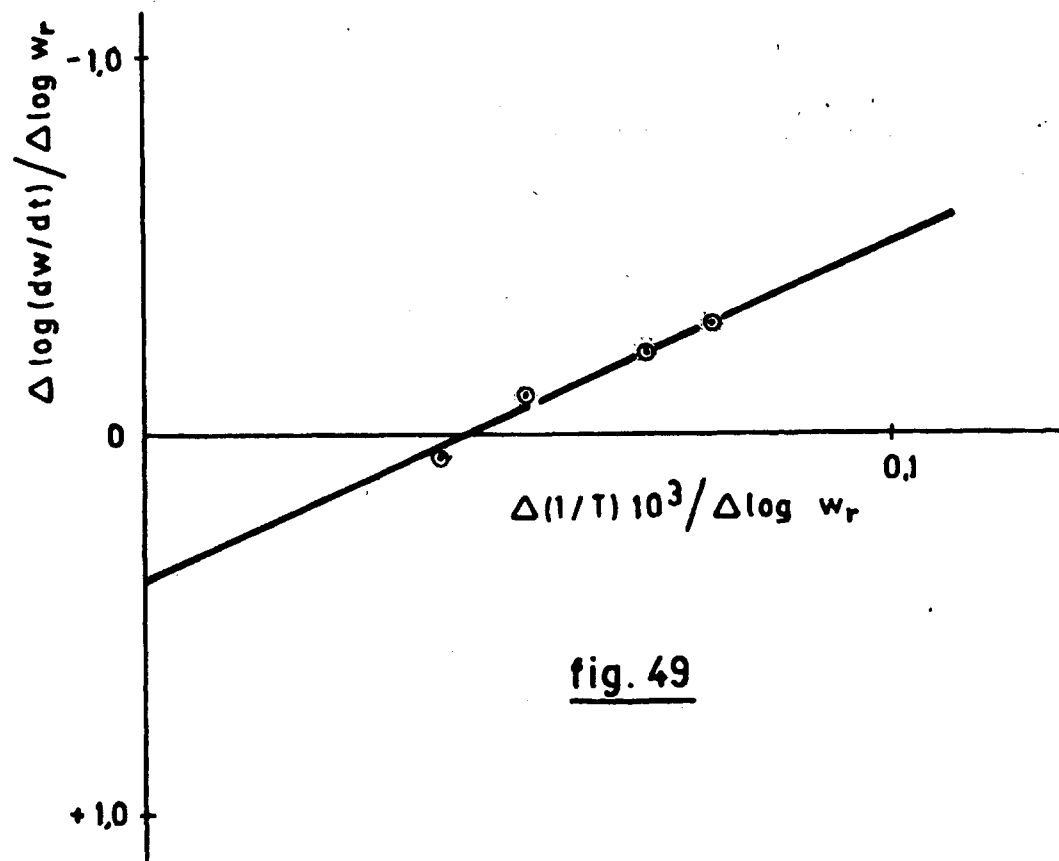
Evaluación de E y n en el Polímero A. Atmosfera de O<sub>2</sub>  
Flujo de 0 cc/min. 2ª Peldaño



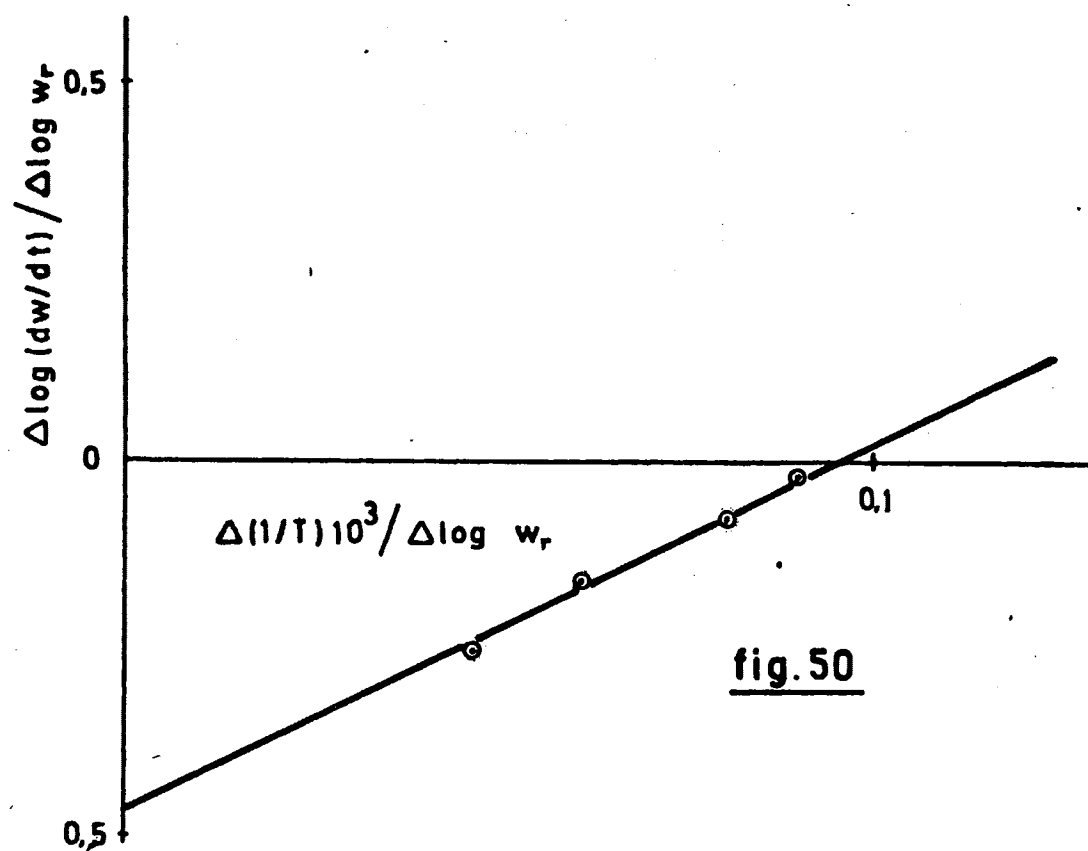
Evaluación de E y n en el Polímero A. Atmosferas de O<sub>2</sub>  
Flujo de 0 cc/min. 3ª Peldaño



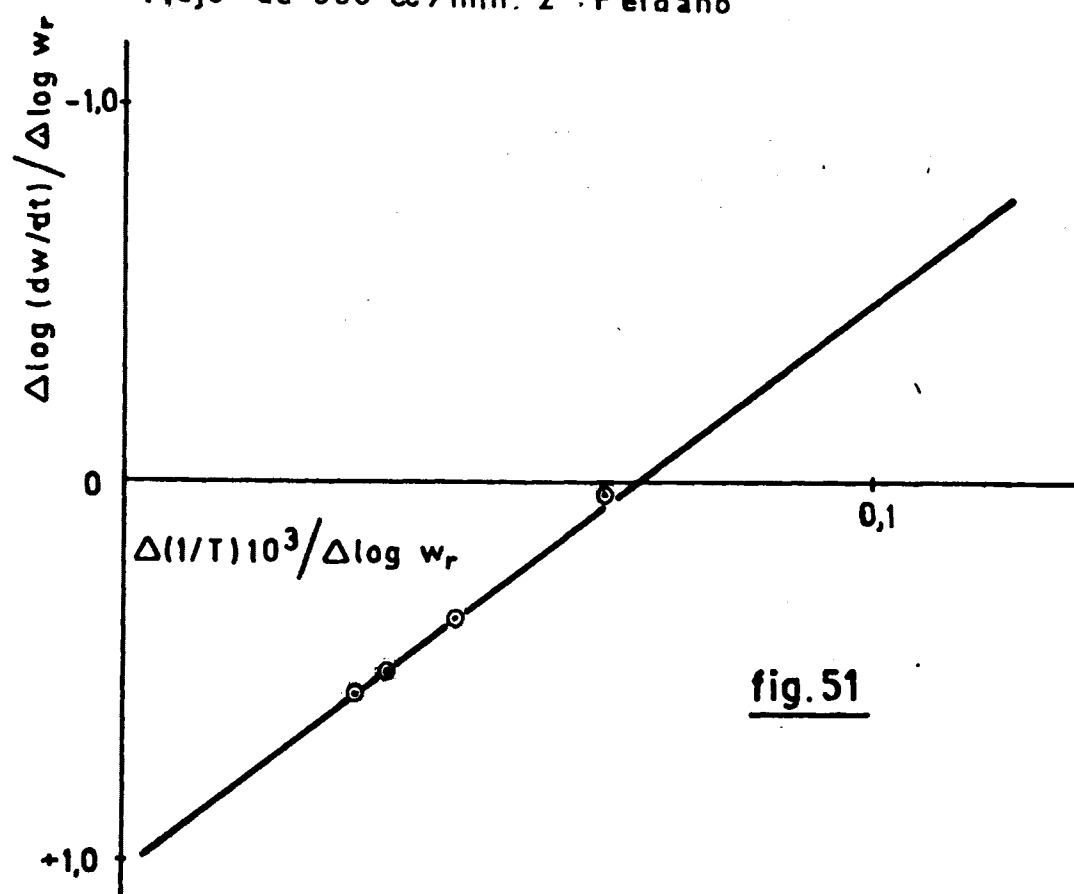
Evaluación de E y n en el Polímero A. Atmósfera de O<sub>2</sub>.  
Flujo de 60 cc/min. 2º Peldaño



Evaluación de E y n en el Polímero A. Atmósfera de O<sub>2</sub>.  
Flujo de 60 cc/min. 3º Peldaño



Evaluación de Eyn en el Polímero A. Atmosfera de O<sub>2</sub>.  
Flujo de 600 cc/min. 2°. Peldaño



Evaluación de Eyn en el Polímero A. Atmosfera de O<sub>2</sub>.  
Flujo de 600 cc/min. 3°. Peldaño

## 5.2.- POLIMERO B

Se han realizado termogramas del Polímero en atmósferas de aire, nitrógeno, oxígeno y anhídrido carbónico, estudiándose la influencia del ambiente, del -- flujo de gas ambiente y de la velocidad de calentamiento sobre la estabilidad térmica del Polímero. Así mismo, - a partir de los datos termogravimétricos se han calculado las constantes cinéticas de la reacción de degrada-- ción en cada caso.

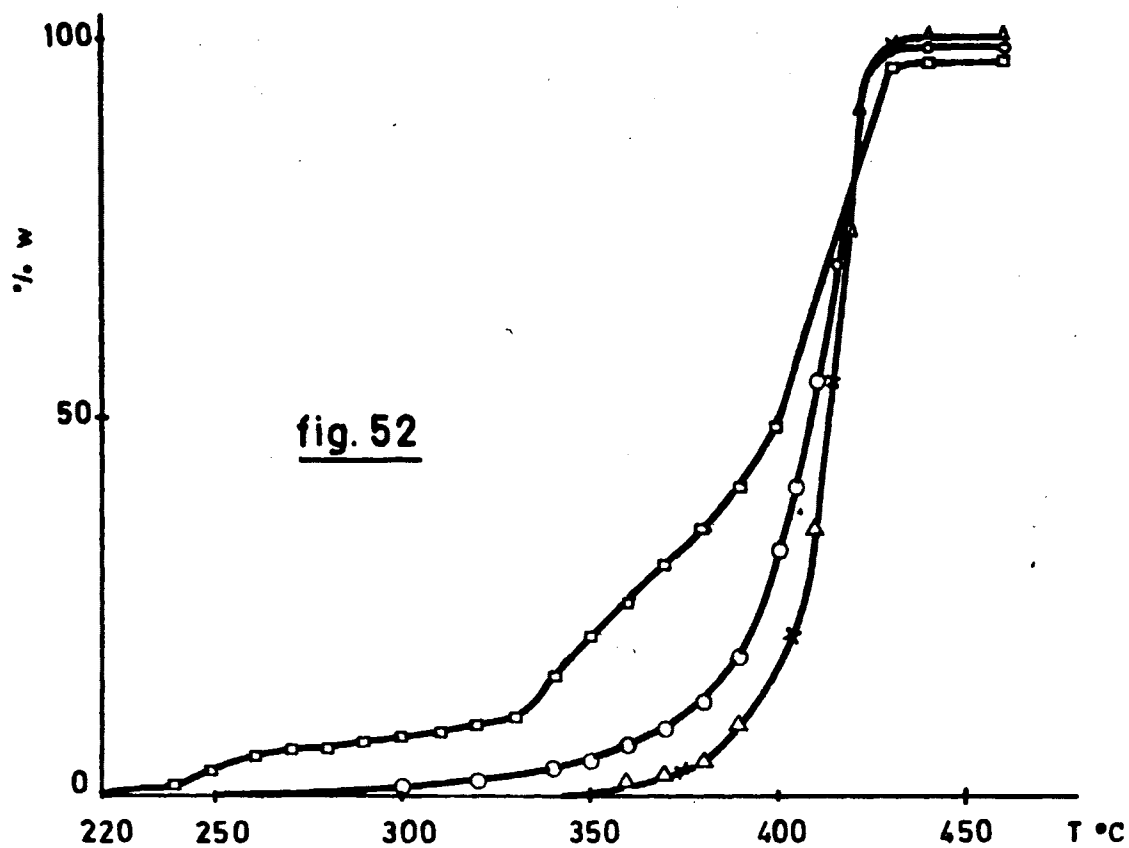
### 5.2.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.

Peso de muestra.....	200 mgs.
Velocidad de calentamiento....	$4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Flujo de gas.....	0 cc/min.
Velocidad del diagrama.....	12 "/h.
Atmósfera de aire.....	( o )
Atmósfera de N <sub>2</sub> .....	( Δ )
Atmósfera de O <sub>2</sub> .....	( □ )
Atmósfera de CO <sub>2</sub> .....	( x )

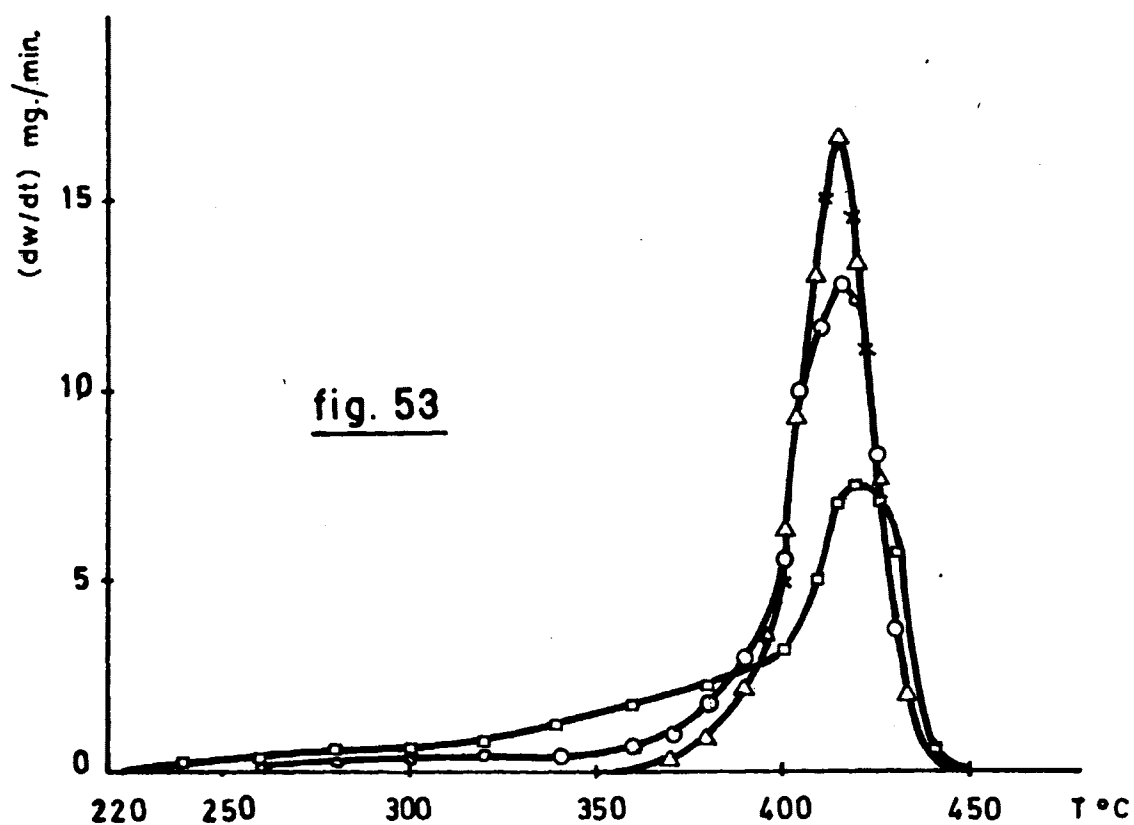
Los resultados obtenidos se han representado en las figuras 52 (T.G.) y 53 (T.G.D.).

A la vista de dichos resultados pueden deducirse las siguientes conclusiones:

1º La degradación en atmósfera de oxígeno comienza a una temperatura mucho menor de la observada en atmósfera de aire y mucho mas todavia comparada con la observada en atmósferas de nitrógeno o de anhídrido carbónico. Esto se interpreta suponiendo que en el caso de



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero B.  
Curva T.G.



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero B.  
Curva T.G.D.

atmósferas de oxígeno o de aire la degradación propiamente dicha va acompañada de una oxidación-combustión, que como es lógico es mas acusada en atmósfera de oxigeno que en atmósfera de aire.

- 2º En atmósfera de oxígeno pueden distinguirse tres etapas para la degradación; la primera comprendida entre 220-320°C en la cual la degradación es muy lenta, una segunda etapa comprendida entre 320 y 400°C en la que la velocidad de degradación aumenta rápidamente, y - una tercera etapa desde 400°C al final de la degradación en la cual se alcanza el máximo en la velocidad.
- 3º En atmósferas de nitrógeno y de anhídrido carbónico, se obtienen ~~prácticamente~~ los mismos resultados.
- 4º Mayor información en cuanto a las velocidades de degradación se obtienen a partir de las curvas T.G.D. Los datos de máxima velocidad de degradación en cada ambiente ~~que expresamos a continuación~~- se han obtenido de dichas curvas.

	<u>(dw/dt)<sub>m</sub></u>	<u>T</u>
Atmósfera de oxígeno	7.6 mgs/min	420°C
Atmósfera de aire	12.3 mgs/min	415°C
Atmósfera de anhídrido carbónico	16.8 mgs/min	415°C
Atmósfera de nitrógeno	16.5 mgs/min	415°C

#### 5.2.2.- Influencia del flujo de gas ambiente.

##### Atmósfera de Nitrógeno

Peso de muestra..... 200 mgs.

Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min.}$

Velocidad del diagrama.....	12 "/h.
Flujo de 0 cc/min.....	( o )
" 60 "	..... ( Δ )
" 130 "	..... ( ■ )

Los datos obtenidos se han representado en -- las figuras 54 y 55 respectivamente para las curvas T.G. y T.G.D.

Observando dichas gráficas se ve que todos -- los puntos coinciden prácticamente sobre la misma curva; ya sean realizados con un flujo u otro por lo tanto podemos asegurar que el flujo de gas nitrógeno no influye sobre la degradación térmica del Polímero.

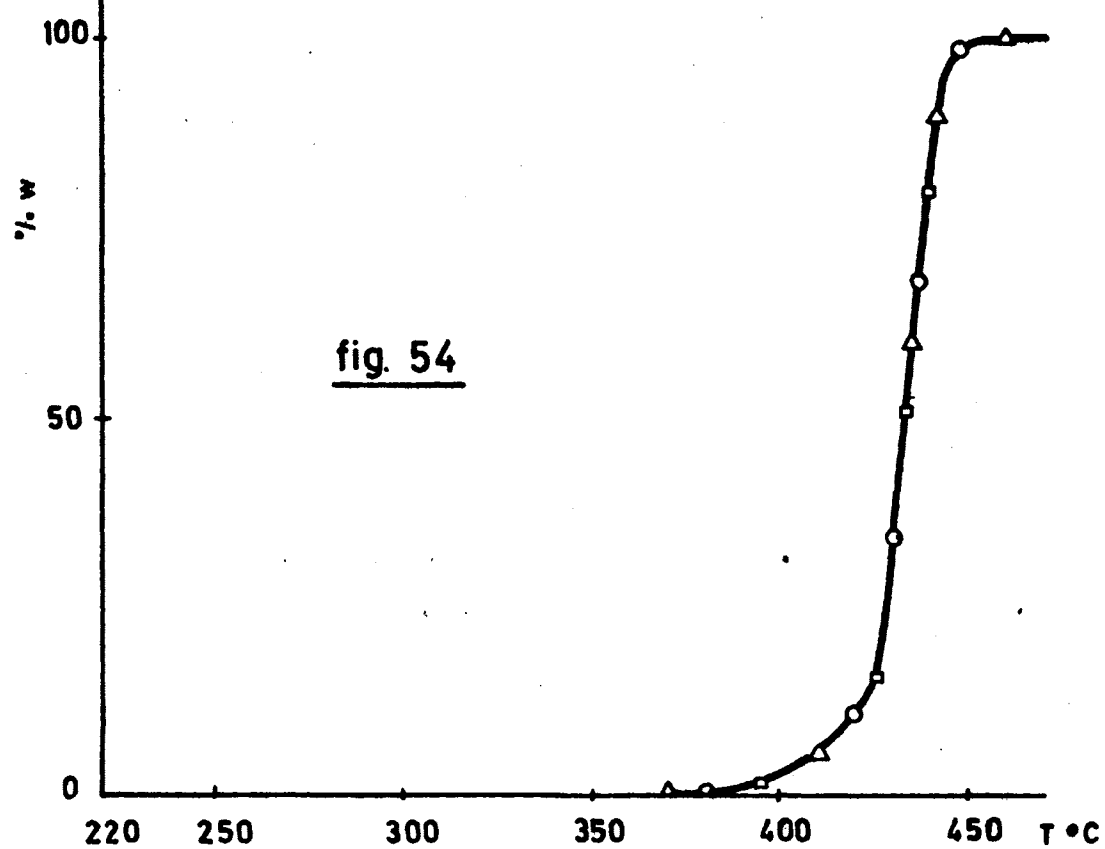
#### Atmósfera de oxígeno

Peso de muestra.....	200 mgs.
Velocidad de calentamiento....	$4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$
Velocidad del diagrama.....	12 "/h.
Flujo de 0 cc/min.....	( o )
" 60 "	..... ( Δ )
" 150 "	..... ( ■ )

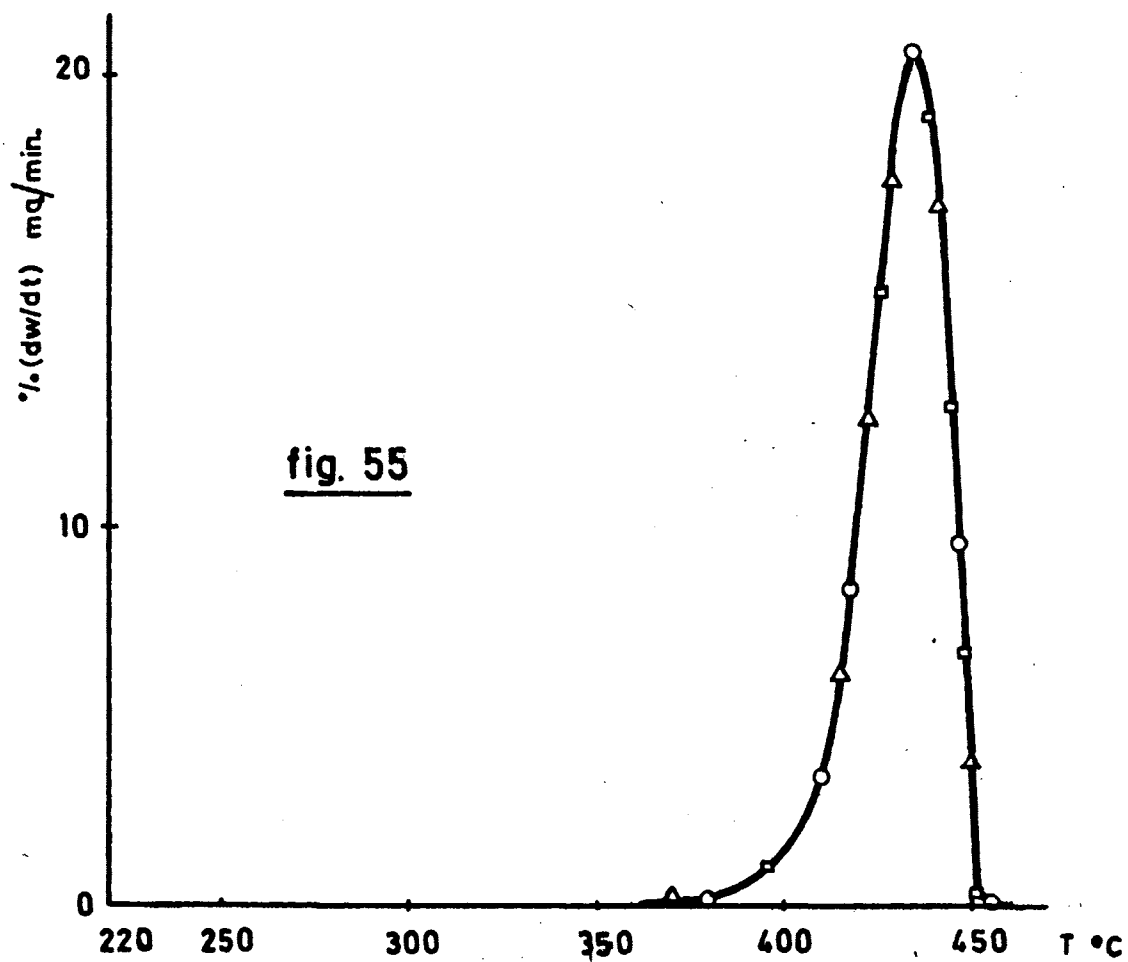
Los termogramas obtenidos se han representado en las figuras 56 y 57 (T.G.) y (T.G.D.) respectivamente.

A la vista de los resultados se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- 1º Como ya indicábamos anteriormente tenemos un primer peldaño comprendido entre las temperaturas de 220 y 320°C en el cual el flujo no ejerce influencia sobre la degradación. Sin embargo los otros dos peldaños si se modifican y tanto en uno como en otro al aumentar el flujo se aumenta la velocidad de degradación. Para

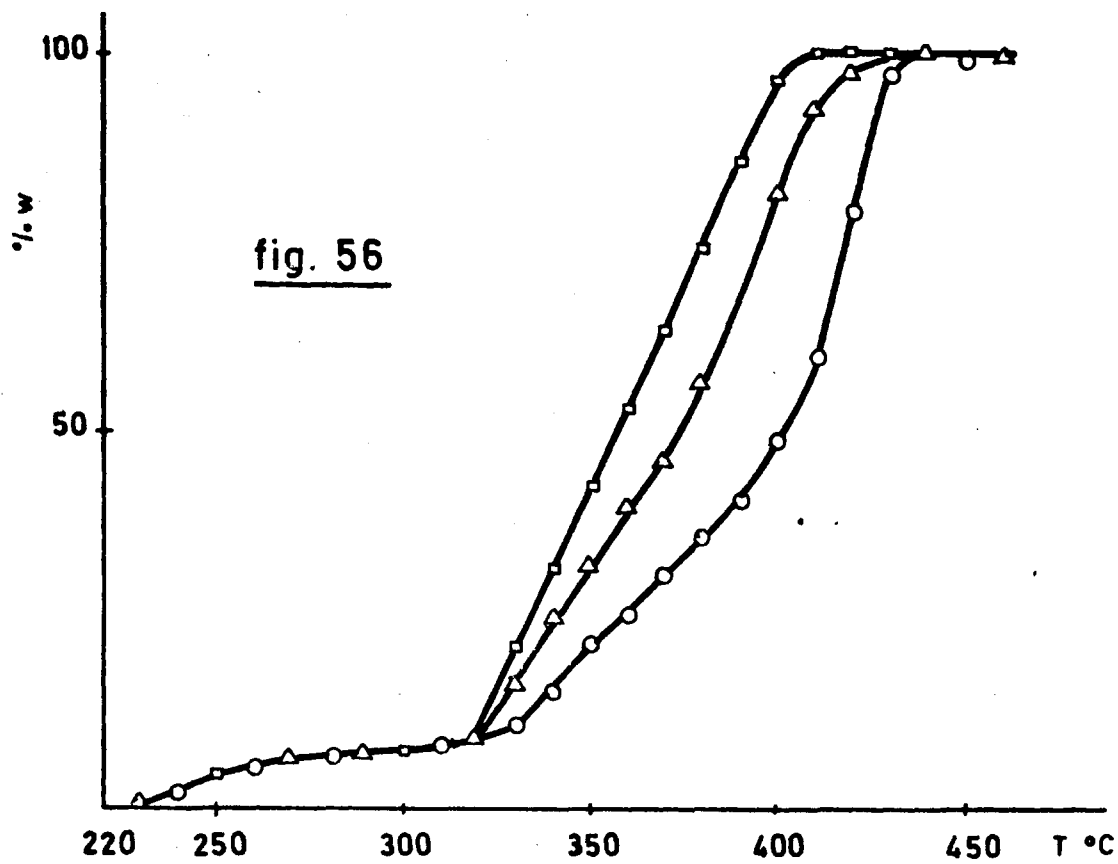


Influencia del flujo de  $N_2$  sobre la degradación del Polímero B. Curva T.G.

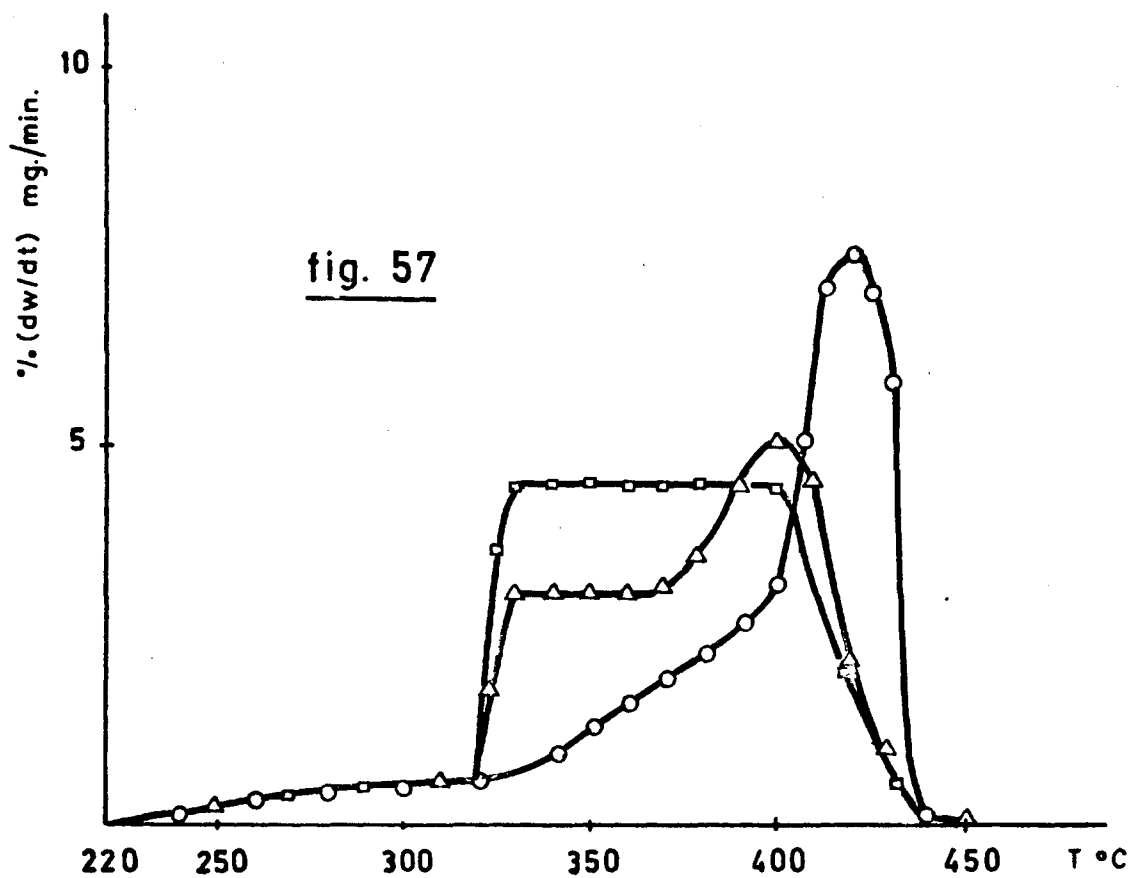


Influencia del flujo de  $N_2$  sobre la degradación del Polímero B. Curva T.G.D.





Influencia del flujo de  $O_2$ . Sobre la degradación del Polímero B. Curva T.G.



Influencia del flujo de  $O_2$ . Sobre la degradación del Polímero B. Curva T.G.D.

flujos altos los peldaños segundo y tercero tienden a fundirse en uno solo en el cual la velocidad de -- degradación del Polímero es prácticamente constante. Para flujos bajos (0 ó 60 cc/min.) las curvas T.G.D. presentan máximos perfectamente definidos correspondientes a las máximas velocidades de degradación que resultan ser respectivamente 7.5 y 5 mgs./min.

Atmósfera de anhídrido carbónico

Peso de muestra..... 200 mgs.  
 Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$   
 Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
 Flujo de 0 cc/min..... ( o )  
 " 60 " ..... (  $\Delta$  )  
 " 600 " ..... (  $\square$  )

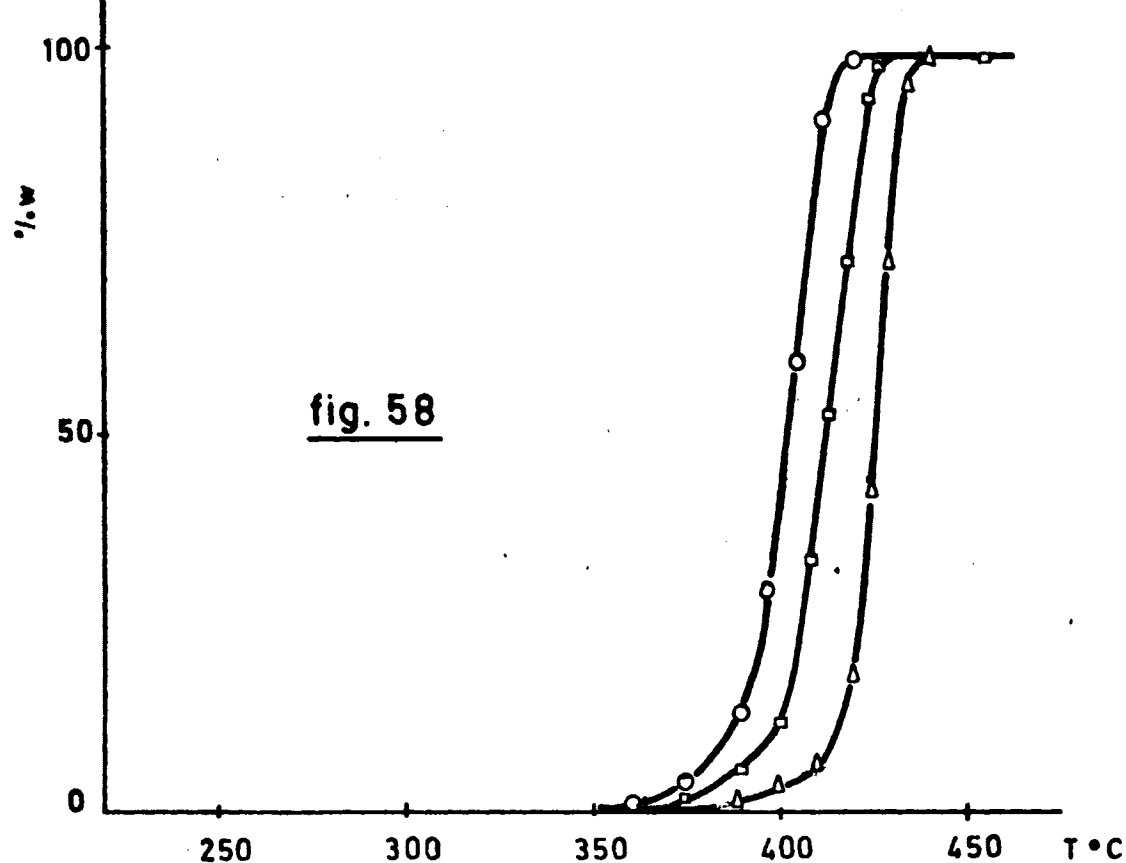
Los datos obtenidos muestran que la influencia del flujo de anhídrido carbónico sobre la estabilidad - térmica del Polímero es prácticamente nula.

5.2.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

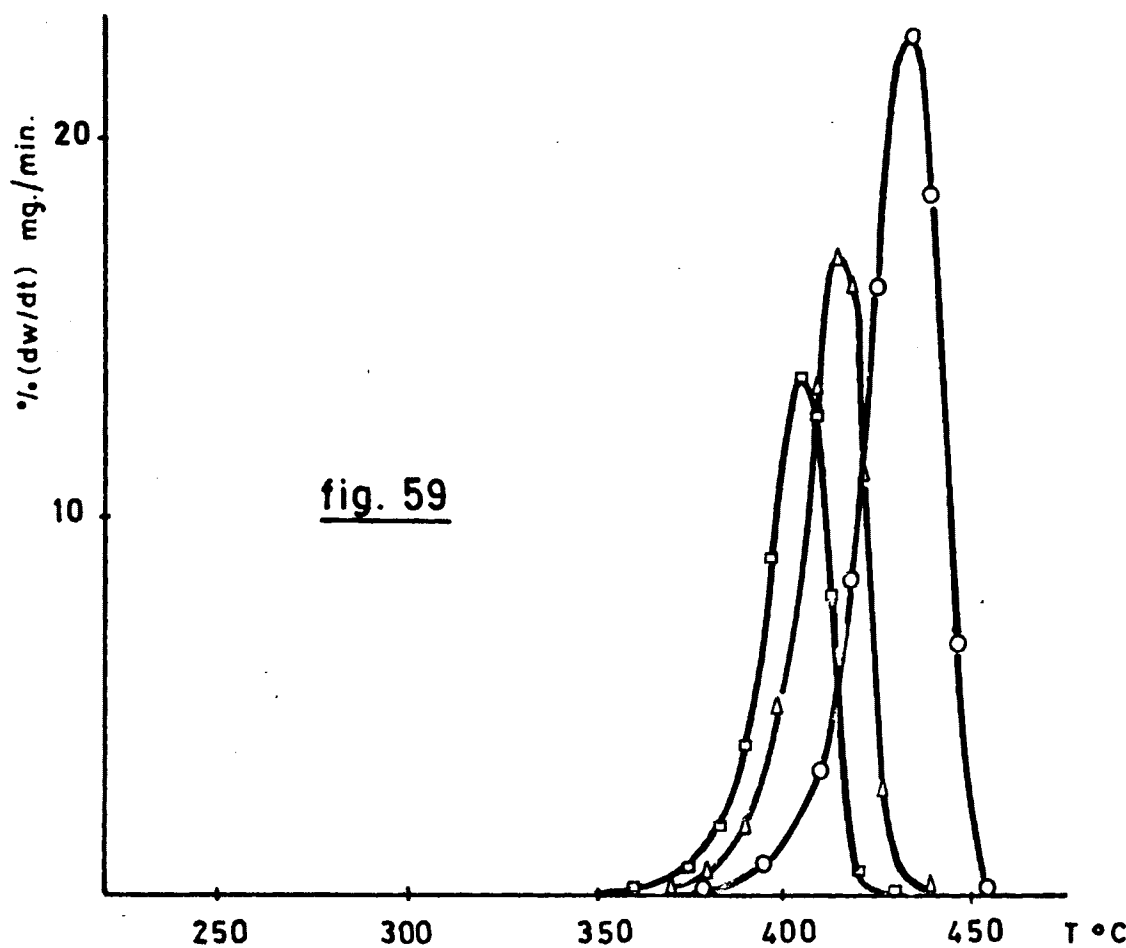
Atmósfera de anhídrido carbónico.

Peso de muestra..... 200 mgs.  
 Flujo de gas ambiente..... 60/min.  
 Velocidad del diagrama..... 12 2/h.  
 Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}(\Delta)$   
 " " .....  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}(\square)$   
 " " .....  $3 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}(o)$

Los resultados obtenidos se han representado en las figuras 58 (T.G.) y 59 (T.G.D.).



Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación del Polímero B. Curva T.G.



Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación del Polímero B. Curva T.G.D.

A la vista de los resultados, podemos establecer las siguientes conclusiones:

- 1º En la figura 58 se puede observar que la degradación comienza a una temperatura tanto mas alta cuanto mayor es la velocidad de calentamiento, lo cual nos -- prueba que es mayor la influencia del tiempo que la influencia de la temperatura sobre la estabilidad del Polímero. Por lo demás en los tres casos estudiados sigue un camino similar como lo demuestra el paralelismo de las gráficas T.G. y D.T.G.
- 2º La influencia de la velocidad de calentamiento se observa mucho mejor en las curvas derivadas. Así en la figura 59 se observan tres máximos que corresponden a la máxima velocidad de degradación a cada temperatura, cuyos valores y temperaturas correspondientes son:

		$(dw/dt)_m$	T
Vel. cal.	$6 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$	22.6 mgs/min	435°C
" "	$4 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$	16.8 "	415°C
" "	$3 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$	13.6 "	405°C

- 3º Lógicamente si representamos pérdida de masa frente a tiempos en lugar de frente a temperatura, se observará mucho mejor la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación.

La influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación en atmósferas de nitrógeno y oxígeno es similar a la obtenida en atmósfera de anhídrido -

carbónico.

#### 5.2.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

. A partir de los datos termogravimétricos obtenidos para cada ambiente hemos determinado la Energía - de Activación y el Orden de la Reacción de la termodegradación del Polímero.

##### Atmósfera de nitrógeno

Hemos utilizado termogramas realizados a flujo nulo y a las velocidades de calentamiento de 6, 4 y  $3 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A partir de dichos valores hemos obtenido las TABLAS 13, 14 y 15 respectivamente para cada velocidad de calentamiento. Los valores de  $\Delta \log(dw/dt) / \Delta \log w_r$  y  $\Delta(1/T) 10^3 / \Delta \log w_r$  se han representado en las figuras 60, 61 y 62. Dichos valores definen sendas rectas cuyas pendientes y ordenadas en el origen son -- respectivamente:

<u>TABLA</u>	<u>Pendiente</u>	<u>Ordenada.O.</u>
13	$-26.5 \cdot 10^3$	0.90
14	$-25.2 \cdot 10^3$	0.95
15	$-25.7 \cdot 10^3$	0.95

A partir de estos valores pueden obtenerse -- las Energías de Activación y los Ordenes de Reacción en cada caso que resultan ser respectivamente: 122; 116 y 118 kcal/mol y 0.9; 0.95 y 0.95.

Tomando la media aritmética de los resultados podemos establecer que la Energía de Activación y el Or

den de la Reacción de la degradación del Polímero B en atmósfera de nitrógeno son respectivamente:  $E = 118.5 \text{ kcal/mol}$  y  $n = 1$ .

Tenemos que hacer constar que los primeros valores de las TABLAS 13, 14 y 15 correspondientes a porcentajes de degradación inferiores al 10% ( $\alpha \leq 0.1$ ) se apartan del comportamiento general, ya que dichos valores definen una recta de pendiente:  $m = -15.5 \cdot 10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0$  (Fig. 63). A partir de dichos datos pueden determinarse la Energía de Activación y el Orden de Reacción para estos valores iniciales y que resultan ser respectivamente:  $E = 71.5 \text{ kcal/mol}$  y  $n = 0$ .

El valor de la Energía de Activación para este primer polideno se ha calculado también por el Método de Coats. En efecto los valores de  $\log \alpha / T^2$  frente a  $1/T$  (TABLA 16) se han representado en la figura 64, obteniéndose una línea recta de pendiente:  $m = -15.8 \cdot 10^3$ , a partir de la cual se obtiene el valor de la Energía de Activación que es  $E = 72.5 \text{ kcal/mol}$ .

#### Atmósfera de anhídrido carbónico

Ya indicábamos anteriormente que los resultados obtenidos en atmósfera de anhídrido carbónico eran idénticos a los de atmósfera de nitrógeno, como consecuencia el mecanismo de degradación puede considerarse similar.

#### Atmósfera de oxígeno

A partir de los datos termogravimétricos a --

flujos de 0; 60 y 600 cc/min hemos calculado las constantes de la cinética de degradación, comprobándose que el mecanismo de degradación varía en alto grado con el flujo. En todos los casos se han utilizado termogramas realizados a la velocidad de calentamiento de  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

a) Flujo de oxígeno nulo

El cálculo de las constantes cinéticas en el peldaño comprendido entre 225 y  $330^{\circ}\text{C}$  es prácticamente imposible por el Método de Freeman-Carroll, ya que corresponde a una pérdida del 7% por lo cual conduciría a resultados poco seguros. Aplicando la ecuación de Coats se obtienen los valores de la TABLA 17. La representación del  $\log \alpha/T^2$  frente a  $1/T$  nos da una línea recta de pendiente:  $m = -E/2.3$ . De dicha pendiente puede calcularse la Energía de Activación que es:  $E = 5.0 \text{ kcal/mol}$  (Fig. 65).

El segundo peldaño se caracteriza porque la velocidad de degradación es prácticamente constante como consecuencia tanto la Energía de Activación como el Orden de la Reacción pueden considerarse nulos.

El tercer peldaño comprendido entre 400 y  $430^{\circ}\text{C}$ , presenta un máximo para la velocidad de degradación a  $420^{\circ}\text{C}$ . Aplicando el Método de Freeman-Carroll se ha obtenido la TABLA 18, cuyos valores de  $\Delta \log(dw/dt)$   $\Delta \log w_p$  y  $\Delta(1/T) 10^3 / \Delta \log w_p$  definen una línea recta (Fig. 66) de pendiente.  $m = -16.6.10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0.85$ . Hemos de hacer notar que en este tercer peldaño el mecanismo de degradación es intermedio entre el que se da en atmósfera inerte

y el obtenido en atmósfera de oxígeno a flujos altos.

b) Flujo de oxígeno de 60 cc/min.

La degradación para este flujo presenta un primer peldaño (220-230°C), análogo al obtenido para flujo nulo. Los peldaños segundo y tercero están menos definidos que en el caso anterior. De todas formas podemos distinguir un segundo peldaño entre 320 y 360°C en el cual la velocidad de degradación es -- prácticamente constante, como consecuencia la Energía de Activación y el Orden de la Reacción pueden considerarse nulos.

El tercer peldaño abarca desde 360°C hasta -- que finaliza la degradación. A partir de los datos -- termogravimétricos se ha construido la TABLA 19. Los valores de  $\Delta \log(dw/dt) / \Delta \log w_r$  frente a  $\Delta(1/T) \cdot 10^3 / \Delta \log w_r$  se han representado en la figura 67, dichos valores definen una línea recta de pendiente:  $m = -7.05 \cdot 10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0.90$ , que corresponden respectivamente a una Energía de Activación de 32 kcal/mol y a un Orden de Reacción de 0.90. En este peldaño como en el correspondiente del caso anterior, el mecanismo de degradación es intermedio entre el obtenido con exceso de oxígeno y el obtenido en atmósfera inerte, solo que al ser el flujo de oxígeno más alto la Energía de Activación es menor.

c) Flujo de oxígeno de 600 cc/min.

Para este flujo pueden distinguirse dos peldaños: un primer peldaño comprendido entre 220 y 330°C análogo a los casos anteriores, por lo tanto independiente del flujo y un segundo peldaño en el cual la



TABLA 13

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero B en atmósfera de Nitrógeno.

Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas  $\underline{0}$  cc/min. 2º Peldaño ( $0.10 < \alpha < 1.00$ )

$(1/T)10^3 \text{°K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	$dw/dt$	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)10^3}{\Delta \log w_r}$
1.5432		99.5	1.9978		0.1	- 1.0000			
	0.0852			0.0373			- 1.4771	- 39.40	2.280
1.5083		98.7	1.9943		0.5	- 0.3010			
	0.0503			0.0338			- 0.7781	- 23.00	1.490
1.4749		95.9	1.9818		1.5	0.1761			
	0.0169			0.0213			- 0.3010	- 14.20	0.795
1.4580		91.3	1.9605		3.0	0.4771			
	- 0.0150			- 0.0499			0.3011	- 6.05	0.300
1.4430		81.4	1.9106		6.0	0.7782			
	- 0.0304			- 0.1971			0.6402	- 3.25	0.154
1.4276		58.0	1.7634		13.1	1.1173			
	- 0.0464			- 0.5153			0.8451	- 1.64	0.090
1.4124		28.0	1.4472		21.5	1.3222			
	- 0.0607			- 1.3073			0.8553	- 0.65	0.046
1.3974		4.5	0.6532		21.5	1.3324			
	- 0.0752			- 1.9605			0.5798	- 0.30	0.039
1.3828		1.0	0.0000		11.4	1.0569			

TABLA 14

evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero B en atmósfera de Nitrógeno.  
 Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas C cc/min. 2º Peldaño ( $0.10 < \alpha < 1.00$ ).

$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	%w <sub>r</sub>	log w <sub>r</sub>	$\Delta \log w_r$	dw/dt	log(dw/dt)	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)10^3}{\Delta \log w_r}$
1.5548		98.6	1.9939		0.4	- 0.3979			
	0.0474			0.0311			- 0.7201	- 23.20	1.510
1.5310		97.0	1.9868		0.9	- 0.0458			
	0.0233			0.0240			- 0.3680	- 15.80	0.985
1.5074		91.8	1.9628		2.1	0.3222			
	- 0.0219			- 0.0652			0.4021	- 6.15	0.335
1.4855		79.0	1.8976		5.3	0.7243			
	- 0.0328			- 0.1648			0.6646	- 4.05	0.199
1.4746		62.5	1.7980		9.7	0.9868			
	- 0.0436			- 0.3144			0.7533	- 2.40	0.139
1.4638		44.5	1.6484		11.9	1.0755			
	- 0.0543			- 0.4857			0.8900	- 1.83	0.111
1.4531		30.0	1.4771		16.3	1.2122			
	- 0.0647			- 0.9416			0.8422	- 0.89	0.068
1.4427		10.5	1.0212		14.6	1.1644			
	- 0.0751			- 1.5154			0.5863	- 0.38	0.050
1.4323		2.8	0.4472		8.1	0.9085			
	- 0.0853			- 2.2638			0.2799	- 0.12	0.038
1.4221		0.5	- 0.3010		4.0	0.6021			

TABLA 15

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero B en atmósfera de Nitrógeno.

Velocidad de calentamiento  $3 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min. 2º Peldaño ( $0.10 < \alpha < 1.00$ )

$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	$dw/dt$	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)10^3}{\Delta \log w_r}$
1.5794		99.5	1.9952		0.2	- 0.6990			
	0.0725			0.0319			- 1.0212	- 32.00	2.260
1.5548		98.7	1.9943		0.4	- 0.3979			
	0.0469			0.0310			- 0.7201	- 23.20	1.510
1.5310		96.5	1.9845		0.9	- 0.0458			
	0.0231			0.0212			- 0.3680	- 17.40	1.100
1.5079		91.9	1.9633		2.1	0.3222			
	- 0.0224			- 0.0854			0.4840	- 5.65	0.260
1.4855		75.5	1.8779		6.4	0.8062			
	- 0.0333			- 0.1640			0.6463	- 3.94	0.200
1.4746		63.0	1.7993		9.3	0.9685			
	- 0.0441			- 0.3349			0.7984	- 2.37	0.131
1.4638		42.5	1.6284		13.2	1.1206			
	- 0.0548			- 0.6016			0.8681	- 1.44	0.091
1.4531		23.0	1.3617		15.5	1.1903			
	- 0.0652			- 1.0602			0.8145	- 0.77	0.062
1.4427		8.0	0.9031		13.7	1.1367			
	- 0.0756			- 1.6623			0.6021	- 0.36	0.045
1.4323		2.0	0.3010		8.4	0.9243			

TABLA 16

Evaluación de la Energía de Activación de la Degradación del Polímero B en atmósfera de Nitrógeno.  
Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 2 cc/min. 1º Peldaño ( $0.00 < \alpha < 0.10$ )

T <sup>o</sup> C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$T^2.10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$	$\alpha.10^{+3}$	$(\alpha/T^2)10^{-8}$	$\log(\alpha/T^2)$
360.0	1.5994	4.00	5.00	1.20	- 7.9208
365.0	1.5670	4.07	9.00	2.25	- 7.6478
370.0	1.5548	4.15	13.00	3.25	- 7.4881
375.0	1.5428	4.19	20.00	4.78	- 7.3206
380.0	1.5310	4.27	35.00	8.20	- <u>7</u> .0862
385.0	1.5194	4.32	55.00	12.70	- 6.8962
390.0	1.5079	4.40	81.00	18.40	- 6.7352
395.0	1.4966	4.47	120.00	27.00	- 6.5686

TABLA 17

Evaluación de la Energía de Activación de la Degradación del Polímero B en atmósfera de Oxígeno.  
Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min. 1º peidano ( $0.00 < \alpha < 0.09$ ).

T°C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$T^2 \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$	$\alpha \cdot 10^{+3}$	$(\alpha/T^2)10^{-8}$	$\log(\alpha/T^2)$
225.0	2.0074	2.40	0.00	-	-
235.0	1.9678	2.57	1.50	5.82	- 7.2351
245.0	1.9299	2.60	3.50	13.00	- 6.8861
255.0	1.8934	2.79	4.50	16.10	- 6.7938
265.0	1.8582	2.90	5.25	18.10	- 6.7423
275.0	1.8243	3.00	6.00	20.00	- 6.6990
285.0	1.7916	3.11	6.60	22.20	- 6.6536
295.0	1.7601	3.22	7.20	23.40	- 6.6308
305.0	1.7296	3.34	7.80	23.50	- 6.6289
315.0	1.7002	3.45	8.20	23.80	- 6.6234
325.0	1.6718	3.55	8.60	24.10	- 6.6180

TABLA 18

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero B en atmósfera de Oxígeno.

Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min.  $3^{\circ}$  Peldañó ( $0.5 < \alpha < 1.0$ )

	$(1/T)10^3$ °K <sup>-1</sup>	$\Delta(1/T)10^3$	% w <sub>r</sub>	log w <sub>r</sub>	$\Delta \log w_r$	dw/dt	log(dw/dt)	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)10^3}{\Delta \log w_r}$
C	1.4355		51.0	1.7076		4.3	0.6335			
		0.0324			0.2452			- 0.2750	- 1.12	0.132
O	1.4746		44.5	1.6484		5.2	0.7160			
		0.0215			0.1860			- 0.1925	- 1.03	0.115
O	1.4638		37.0	1.5602		6.7	0.8261			
		0.0107			0.1058			- 0.0824	- 0.78	0.101
C	1.4531		29.0	1.4624		8.1	0.9085			
		- 0.0104			- 0.2320			- 0.0054	0.02	0.045
O	1.4427		17.0	1.2304		8.0	0.9031			
		- 0.0208			- 0.5593			- 0.1451	0.26	0.037
C	1.4323		8.0	0.9031		5.8	0.7634			
		- 0.0310			- 1.2863			- 0.5468	0.42	0.023
O	1.4221		1.5	0.1761		2.3	0.3617			

TABLA 19

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero B en atmósfera de Oxígeno  
 Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 60 cc/min. 3º Peldaño ( $0.32 < \alpha < 1.00$ )

$(1/T)10^3$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	$dw/dt$	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)10^3}{\Delta \log w_r}$
1.6047		68.5	1.8357		2.7	0.4314			
	0.0964			0.3374			- 0.2314	- 0.69	0.286
1.5794		60.8	1.7839		3.0	0.4771			
	0.0715			0.2856			- 0.1857	- 0.64	0.250
1.5548		53.5	1.7284		3.5	0.5441			
	0.0469			0.2301			- 0.1187	- 0.52	0.205
1.5310		43.8	1.6415		4.4	0.6435			
	0.0231			0.1432			- 0.0193	- 0.13	0.161
1.5079		31.5	1.4983		4.6	0.6628			
	- 0.0224			- 0.1973			- 0.0193	0.10	0.113
1.4855		20.0	1.3010		4.4	0.6435			
	- 0.0441			- 0.5441			- 0.1577	0.29	0.081
1.4638		9.0	0.9542		3.2	0.5051			
	- 0.0652			- 0.8331			- 0.8331	0.43	0.073
1.4427		4.5	0.6532		2.0	0.3010			

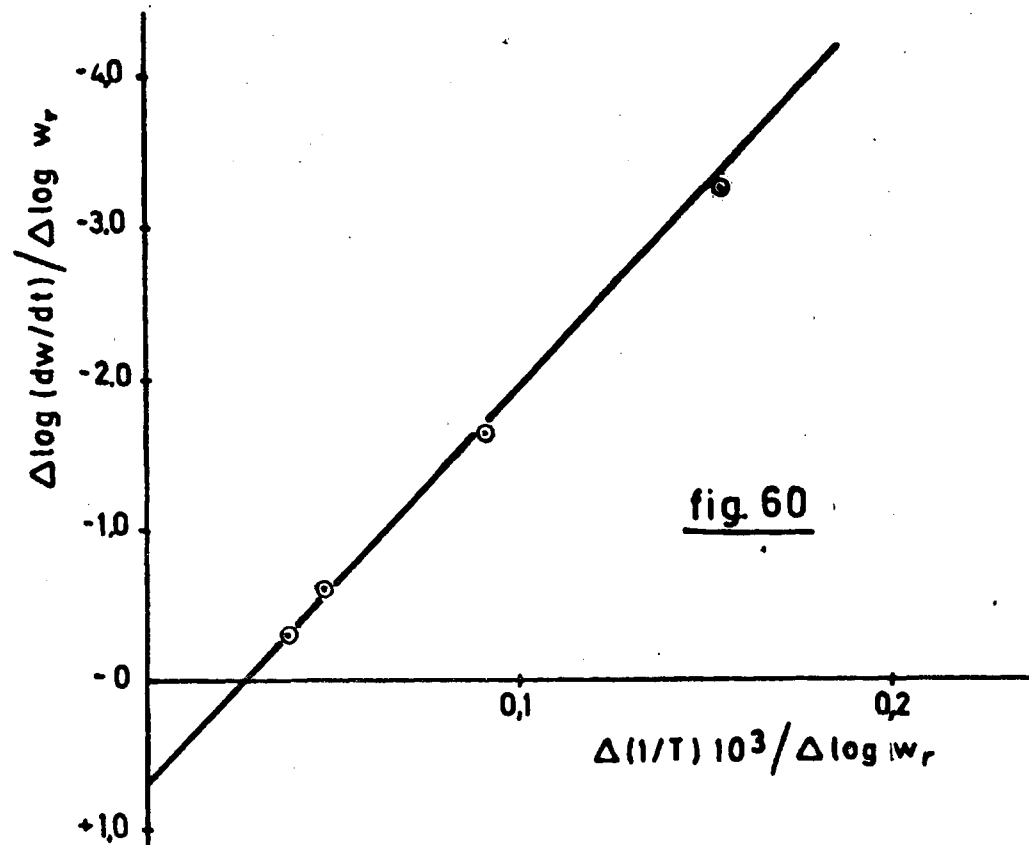


fig. 60

Evaluación de E y n en el Polímero B. Atmosfera de N<sub>2</sub>  
Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5^\circ\text{C} / \text{mín.}$

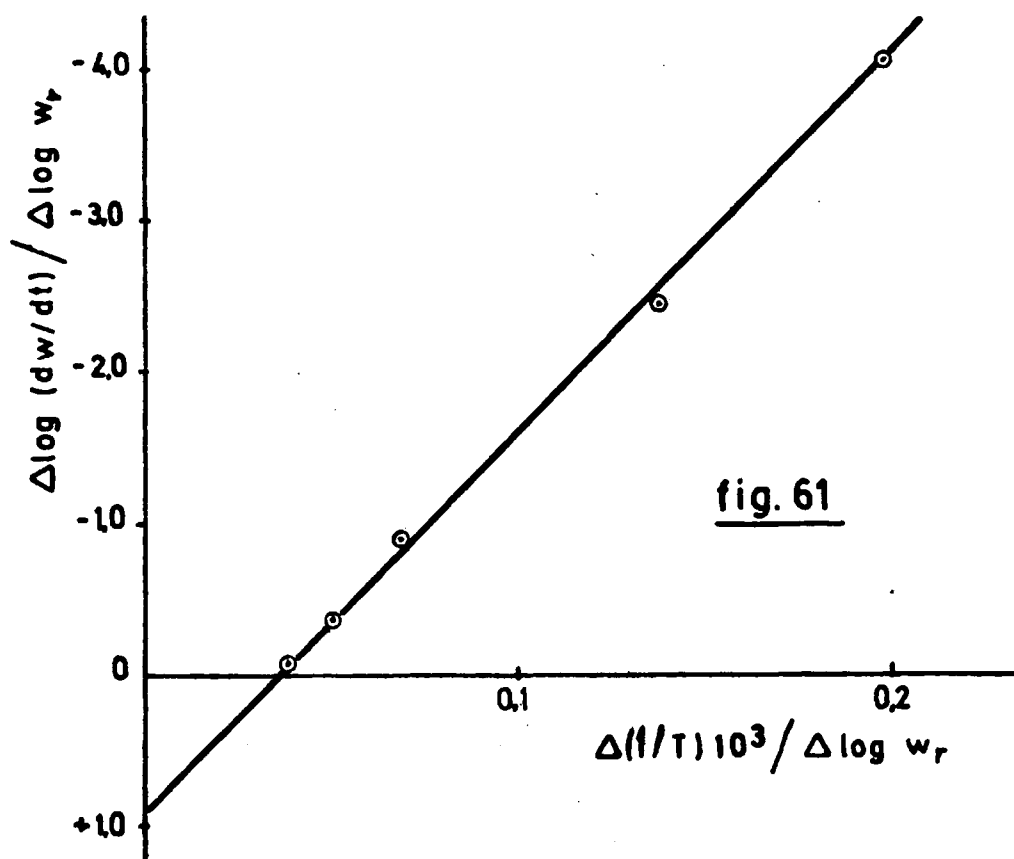
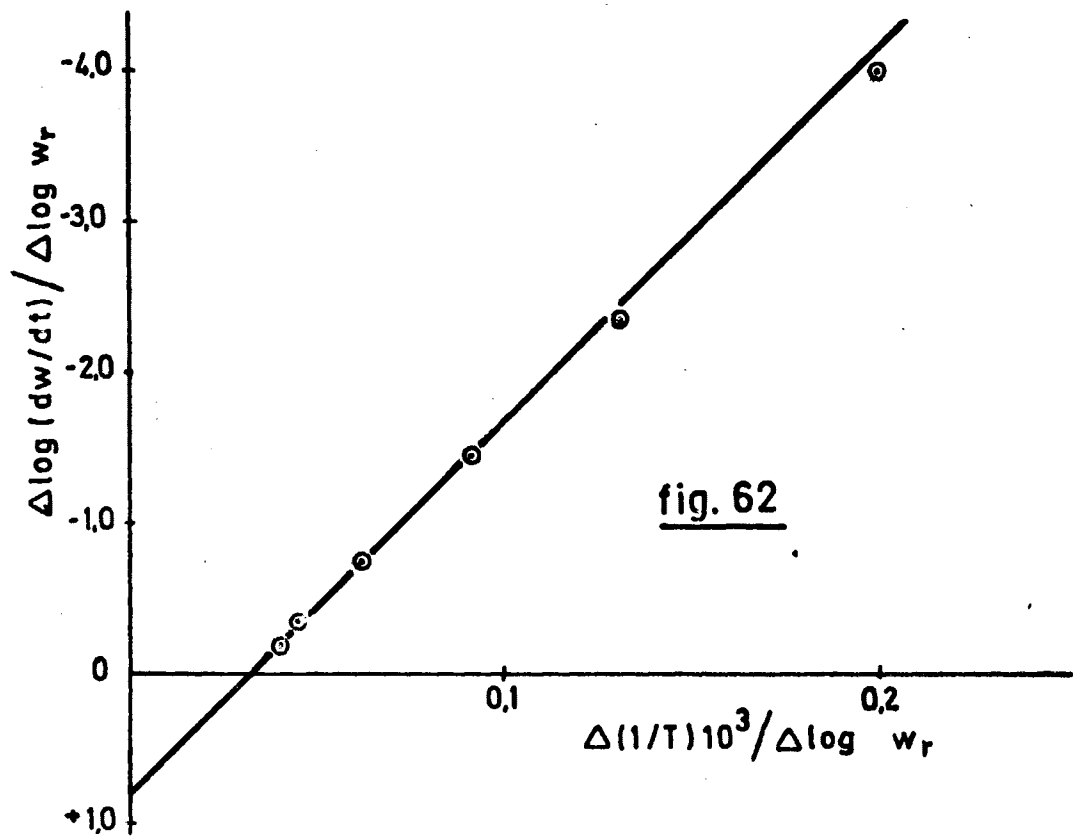


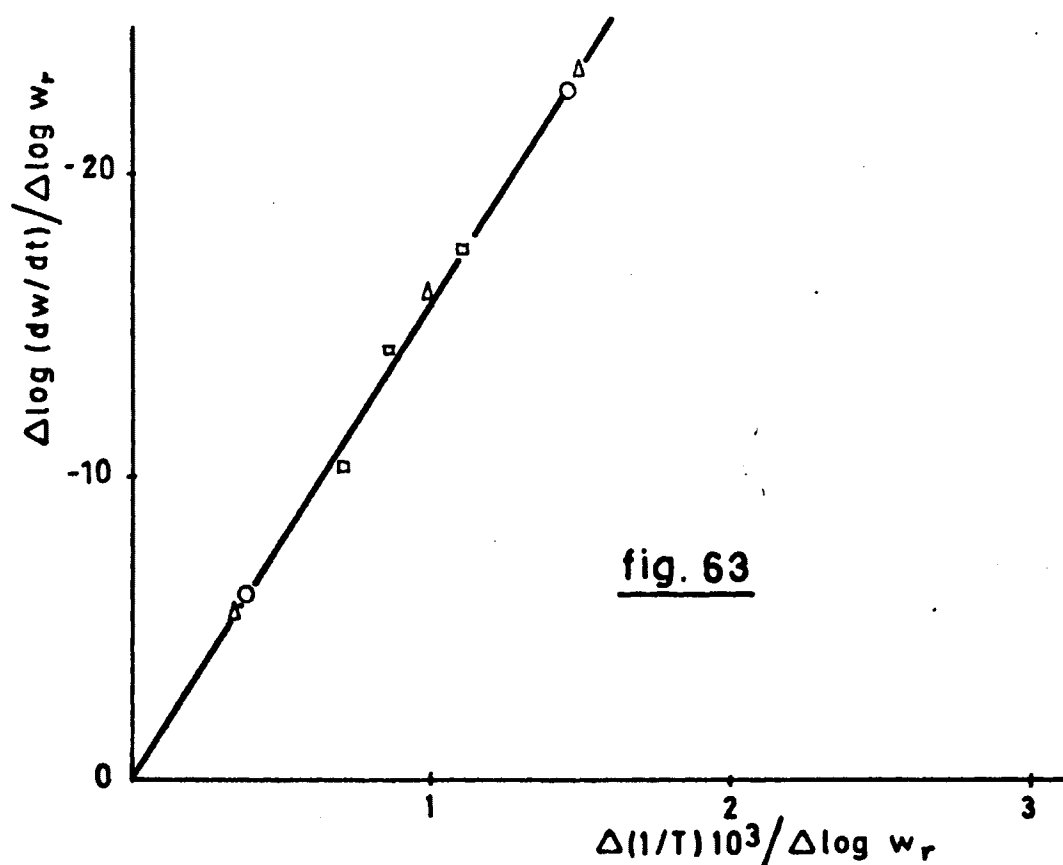
fig. 61

Evaluación de E y n en el Polímero B. Atmosfera de N<sub>2</sub>  
Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5^\circ\text{C} / \text{mín.}$

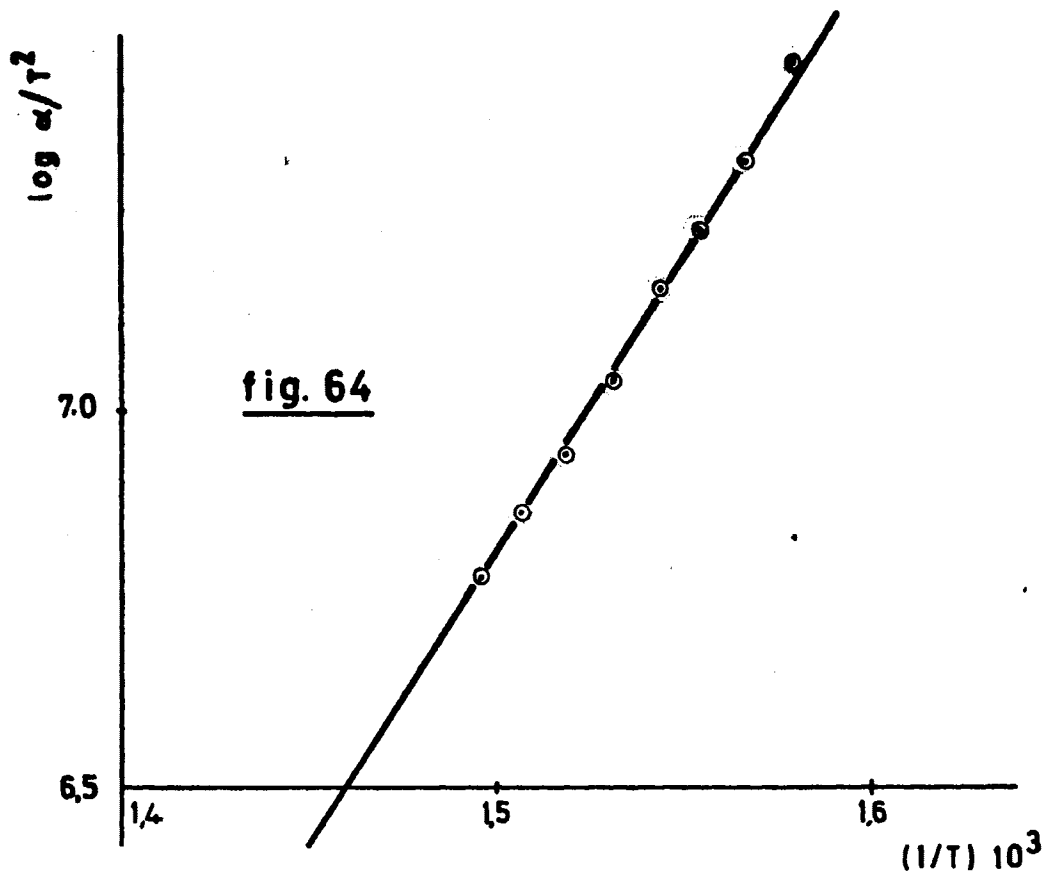




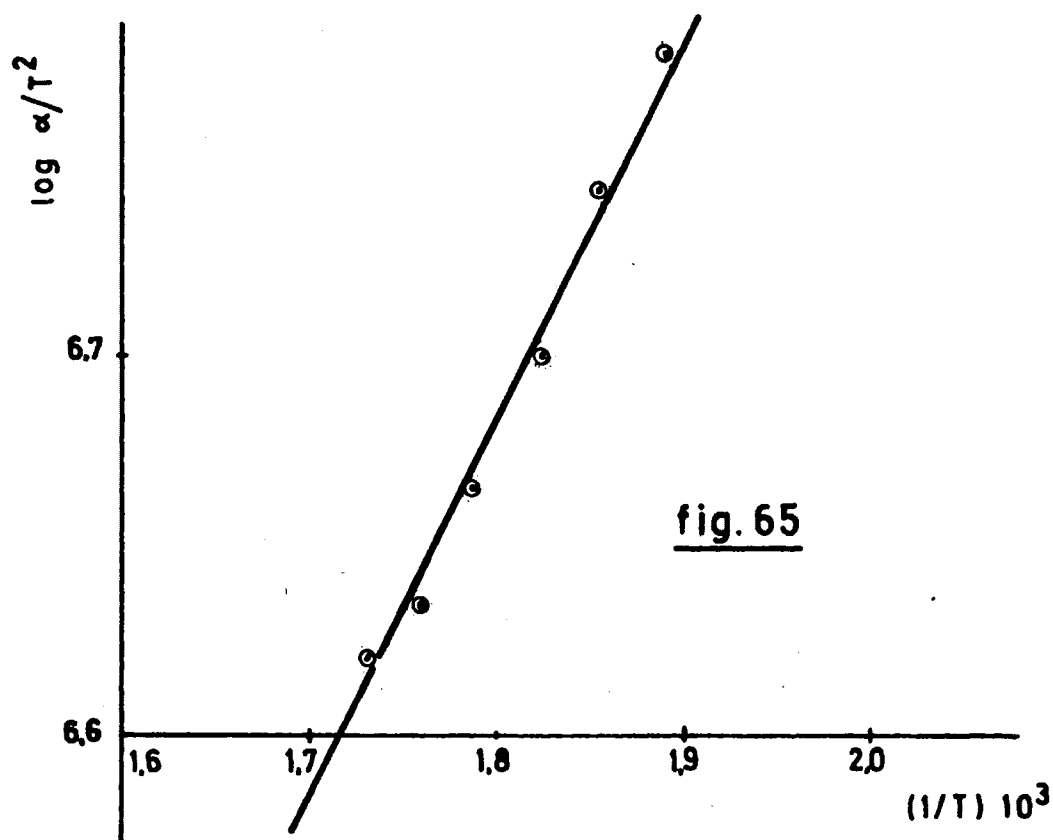
Evaluación de E y de n en el Polímero B. Atmósfera de N<sub>2</sub>  
 Velocidad de calentamiento  $3 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{mín.}$



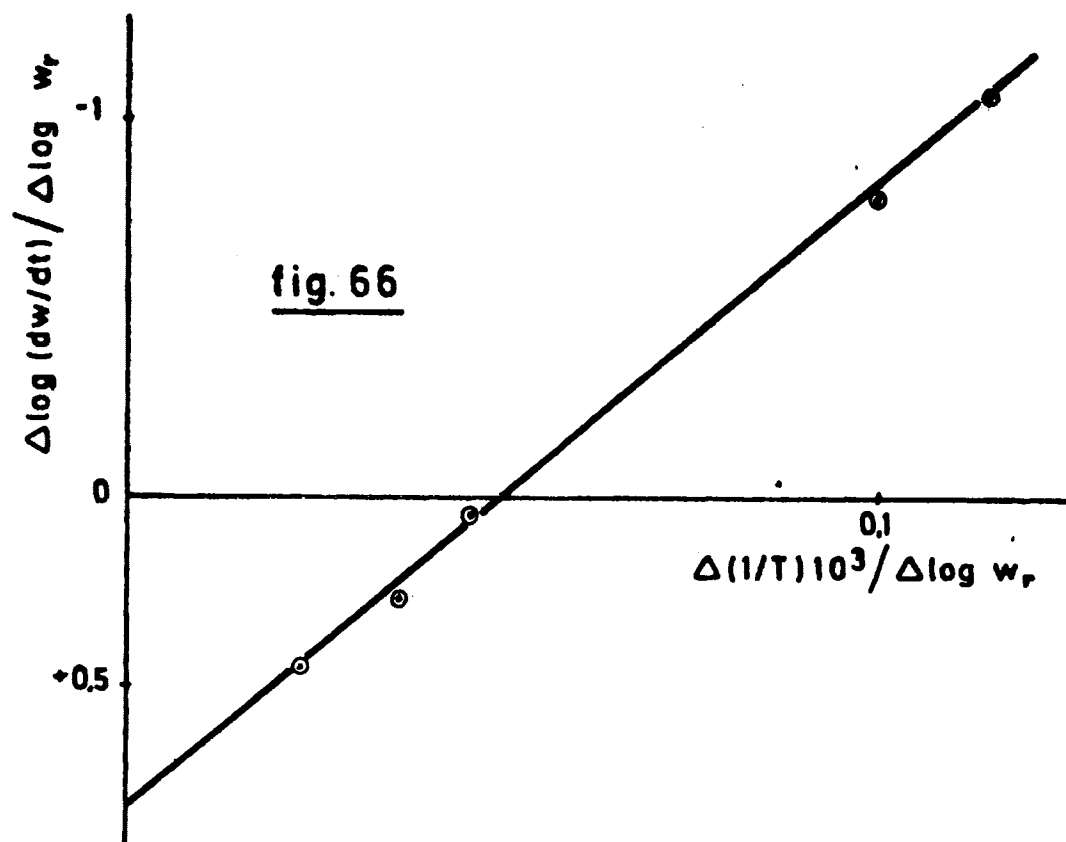
Evaluación de E y de n en el Polímero B. Atmósfera de N<sub>2</sub>  
 Peldaño 1<sup>º</sup> (método de Freeman)



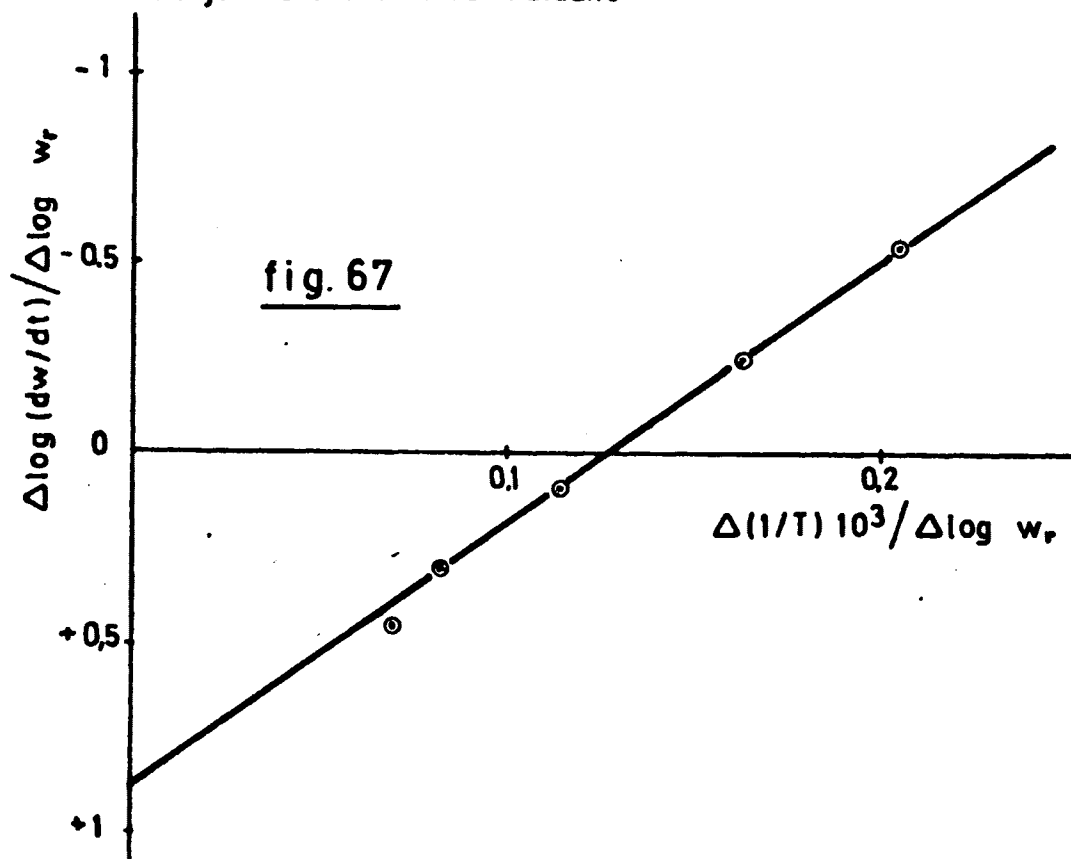
Evaluación de E y n en el Polimero B. Atmósfera de N<sub>2</sub>.  
1º Peldaño (método Coats).



Evaluación de E y n en el Polimero B. Atmosfera de O<sub>2</sub>  
Flujo de 0 cc/min. 1º Peldaño



Evaluación de Eyn en el Polímero B. Atmósfera de O<sub>2</sub>.  
Flujo de 0 cc/min. 3º Peldaño



Evaluación de Eyn en el Polímero B. Atmósfera de O<sub>2</sub>.  
Flujo de 60 cc/min. 3º Peldaño

velocidad de degradación es constante y solo depende del flujo de oxígeno. Como consecuencia en este segundo peldaño los valores de la Energía de Activación y del Orden de la Reacción pueden considerarse nulos.

Resumiendo, la degradación térmica en atmósfera de oxígeno del Polímero B es muy compleja pudiéndose distinguir tres peldaños que corresponden a otros tantos mecanismos de degradación. Un primer peldaño, correspondiente a un porcentaje de degradación del 6-7%, es común para todos los flujos; como consecuencia tanto la Energía de Activación como el Orden de la Reacción son los mismos. Los otros dos peldaños, para flujos elevados se funden en uno solo en el cual la Energía de Activación y el Orden de Reacción son nulos. Sin embargo para flujos bajos los dos peldaños se diferencian tanto mas cuanto menor es el flujo, el primero de ellos (2º peldaño) correspondiente a porcentajes de degradación bajos presenta unos valores nulos para la Energía de Activación y el Orden de la Reacción. El tercer peldaño, correspondiente a porcentajes de degradación altos presenta una Energía de Activación y un Orden de Reacción tanto más bajo cuanto mayor es el flujo de oxígeno.

### 5.3.- POLIMERO C

Se han realizado termogramas en atmósferas de aire, nitrógeno y anhídrido carbónico, estudiándose la

influencia del ambiente, velocidad de calentamiento y -  
flujo de gas ambiente sobre la estabilidad térmica del  
Polímero. La degradación de este Polímero en ambiente -  
de oxígeno, no ha sido posible realizarla ya que en di-  
cho ambiente los productos de degradación del Polímero  
producen mezclas explosivas (peróxidos e hidroperóxidos).

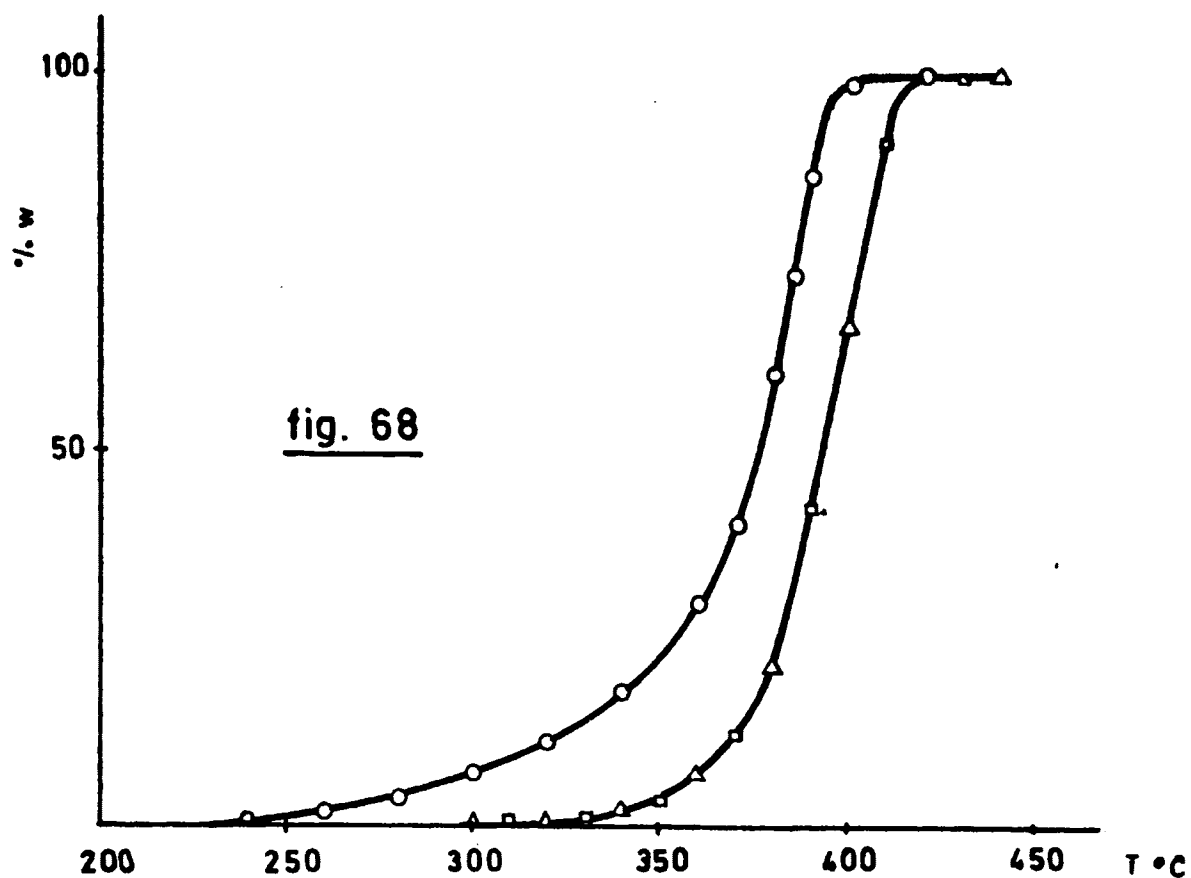
5.3.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.

Peso de muestra..... 200 mgs.  
Velocidad de calentamiento....  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$   
Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
Flujo de gas ambiente..... 0 cc/min.  
Atmósfera de aire..... ( o )  
"        N<sub>2</sub>..... ( Δ )  
"        CO<sub>2</sub>..... ( □ )

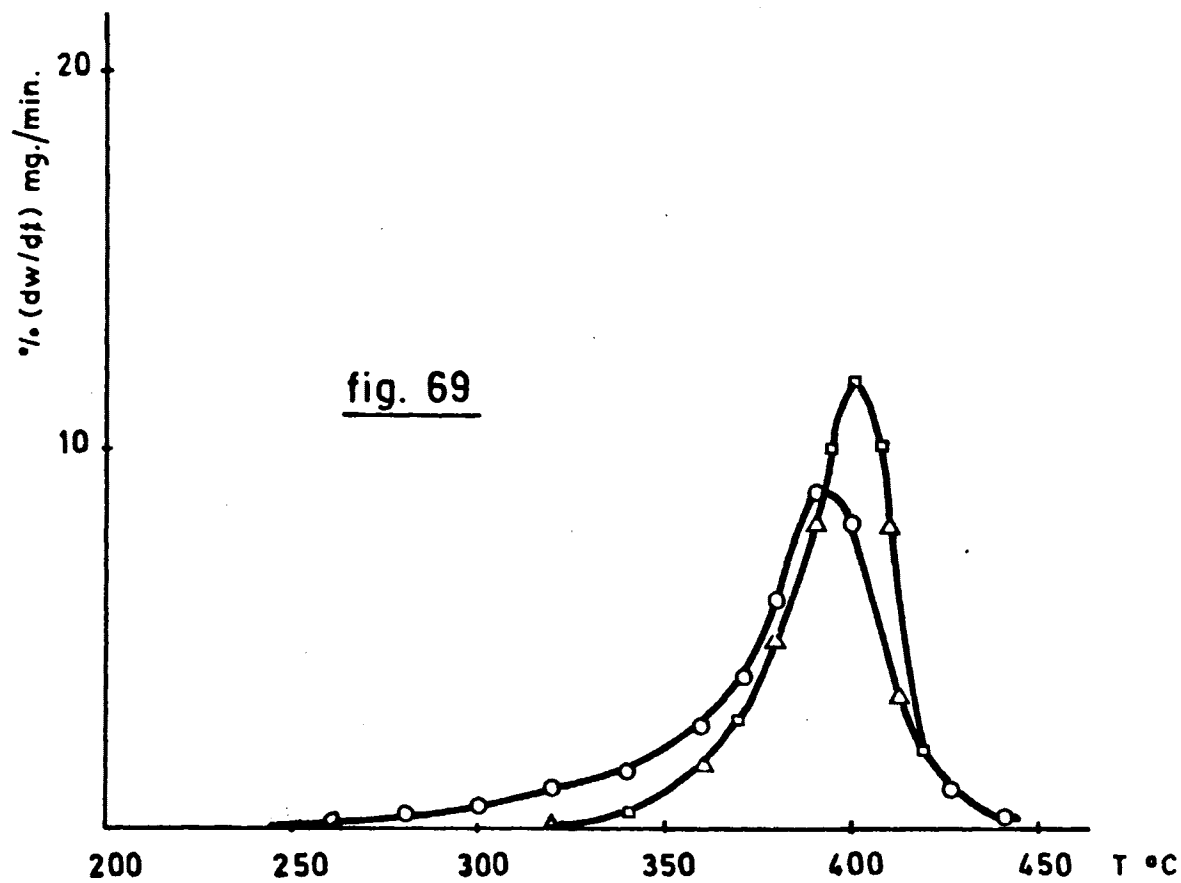
Los resultados obtenidos se han representado  
en las figuras 68 (T.G.) y 69 (T.G.D.).

A la vista de los resultados se pueden deducir  
las siguientes conclusiones:

- 1º La degradación del Polímero en atmósferas de nitróge  
no y de anhídrido carbónico son similares como lo --  
demuestra la identidad de sus curvas T.G. y T.G.D.
- 2º La degradación en atmósfera de aire comienza a una tem  
peratura inferior (aproximadamente 60°C) que en atmós  
fera de nitrógeno o de anhídrido carbónico. Esto prue  
ba la influencia desfavorable del oxígeno sobre la -  
estabilidad térmica del Polímero.
- 3º En cuanto a las velocidades de degradación podemos -  
establecer que hasta 385°C la velocidad en atmósfera



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero C.  
Curva T.G.



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero C.  
Curva T.G.D.

de aire es superior a la obtenida en atmósferas de -  
nitrógeno o de anhídrido carbónico pero a partir de  
dicha temperatura la velocidad de degradación en és-  
tas supera a la obtenida con aire. Los máximos en --  
las velocidades de degradación, para las atmósferas  
de nitrógeno o anhídrido carbónico y de aire se ob-  
tienen respectivamente a 390 y 400°C con unos valo--  
res de 12.0 y 9.0 mgs./min.

### 5.3.2.- Influencia del flujo de gas ambiente.

#### Atmósfera de nitrógeno.

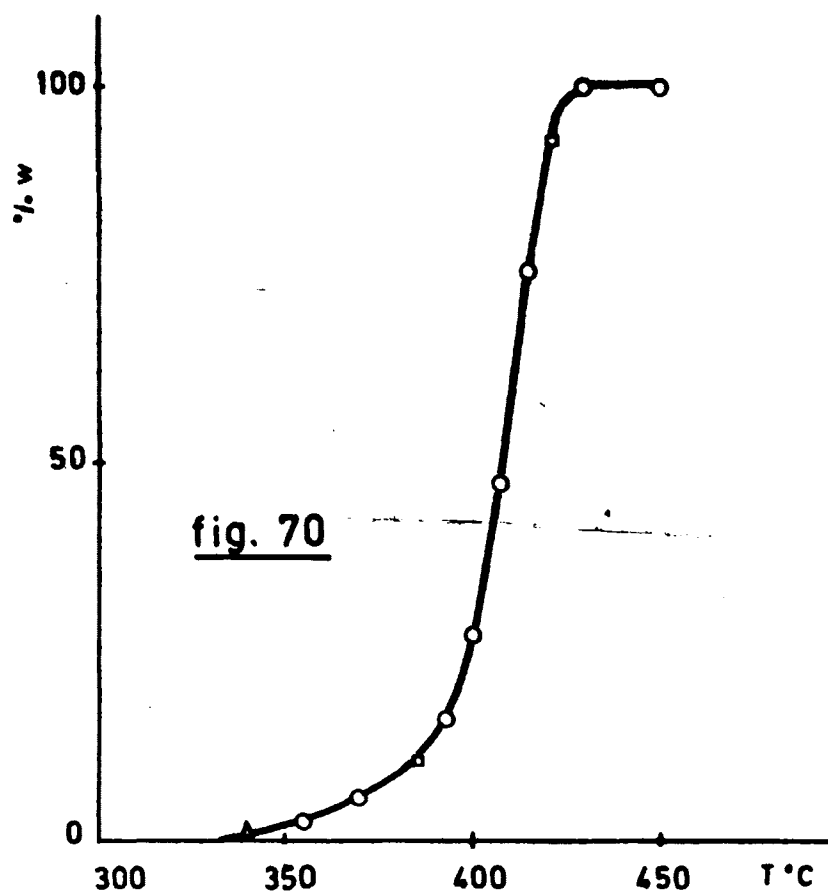
Peso de muestra..... 200 mgs.  
Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min.}$   
Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
Flujo de 0 cc/min..... ( )  
" 60 " ..... ( )  
" 120 " ..... ( )

Los resultados obtenidos se han representado  
en las figuras 70 (T.G.) y 71 (T.G.D.).

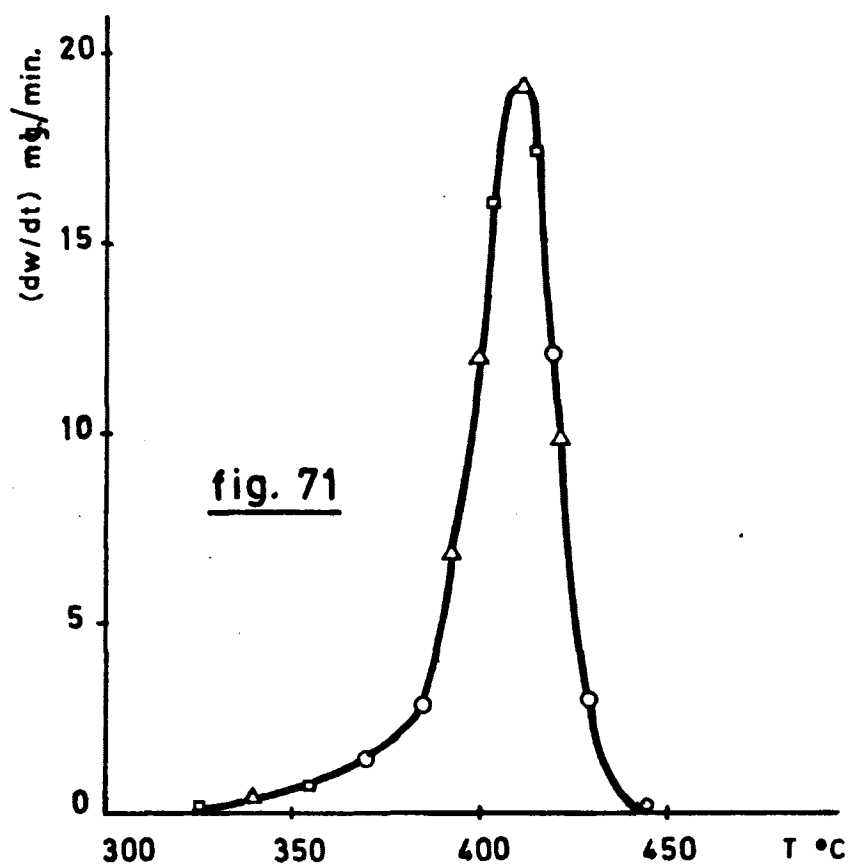
A la vista de los resultados se deduce que la  
influencia del flujo de nitrógeno sobre la estabilidad =  
térmica del Polímero C es nula.

#### Atmósfera de anhídrido carbónico

Peso de muestra..... 200 mgs.  
Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min.}$   
Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
Flujo de 0 cc/min..... ( )  
" 60 " ..... ( )  
" 600 " ..... ( )



Influencia del flujo de  $N_2$  sobre la degradación del Polímero C.  
Curva T.G.



Influencia del flujo de  $N_2$  sobre la degradación del Polímero C.  
Curva T.G.D.



Los resultados muestran influencia nula del -  
flujo de anhídrido carbónico sobre la estabilidad térmi-  
ca del Polímero.

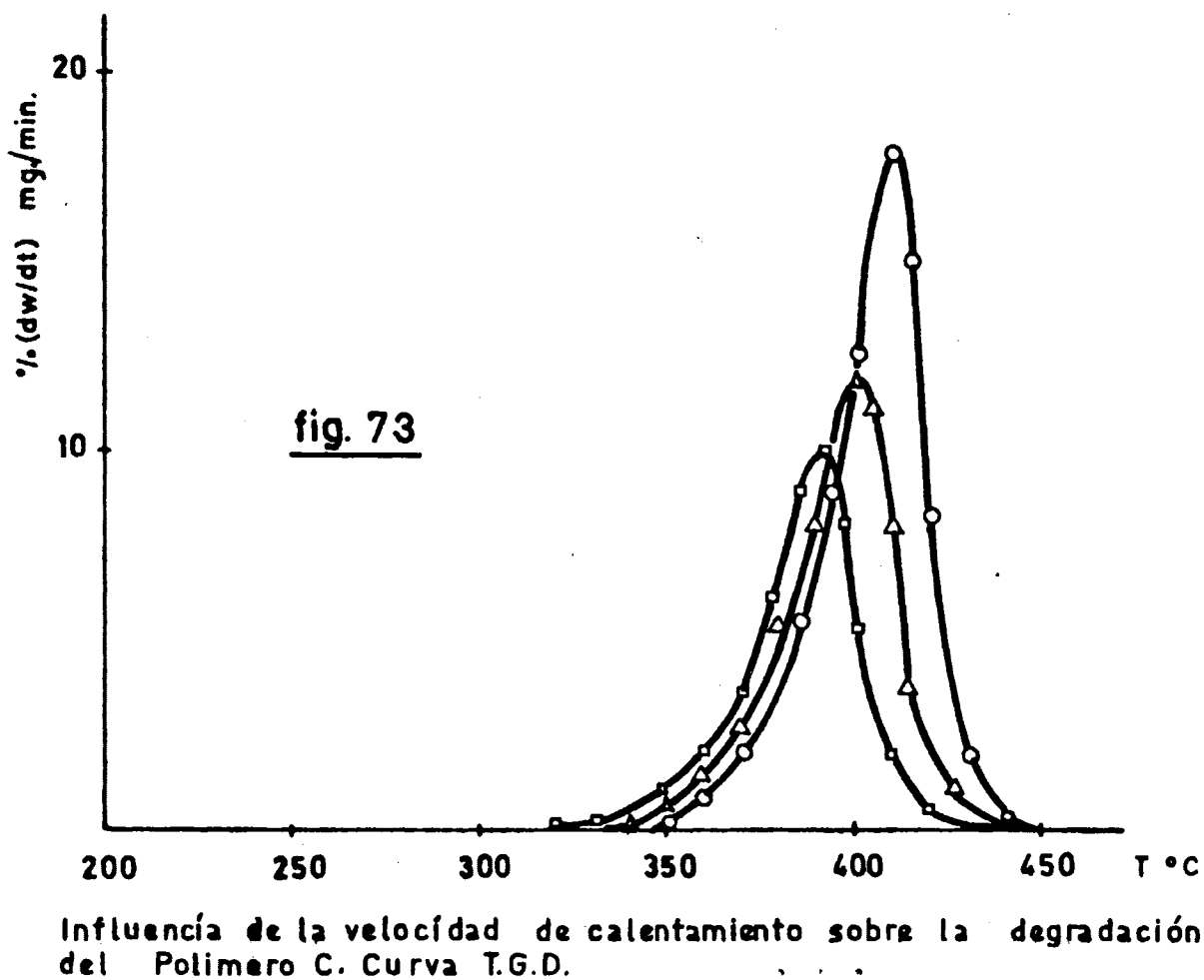
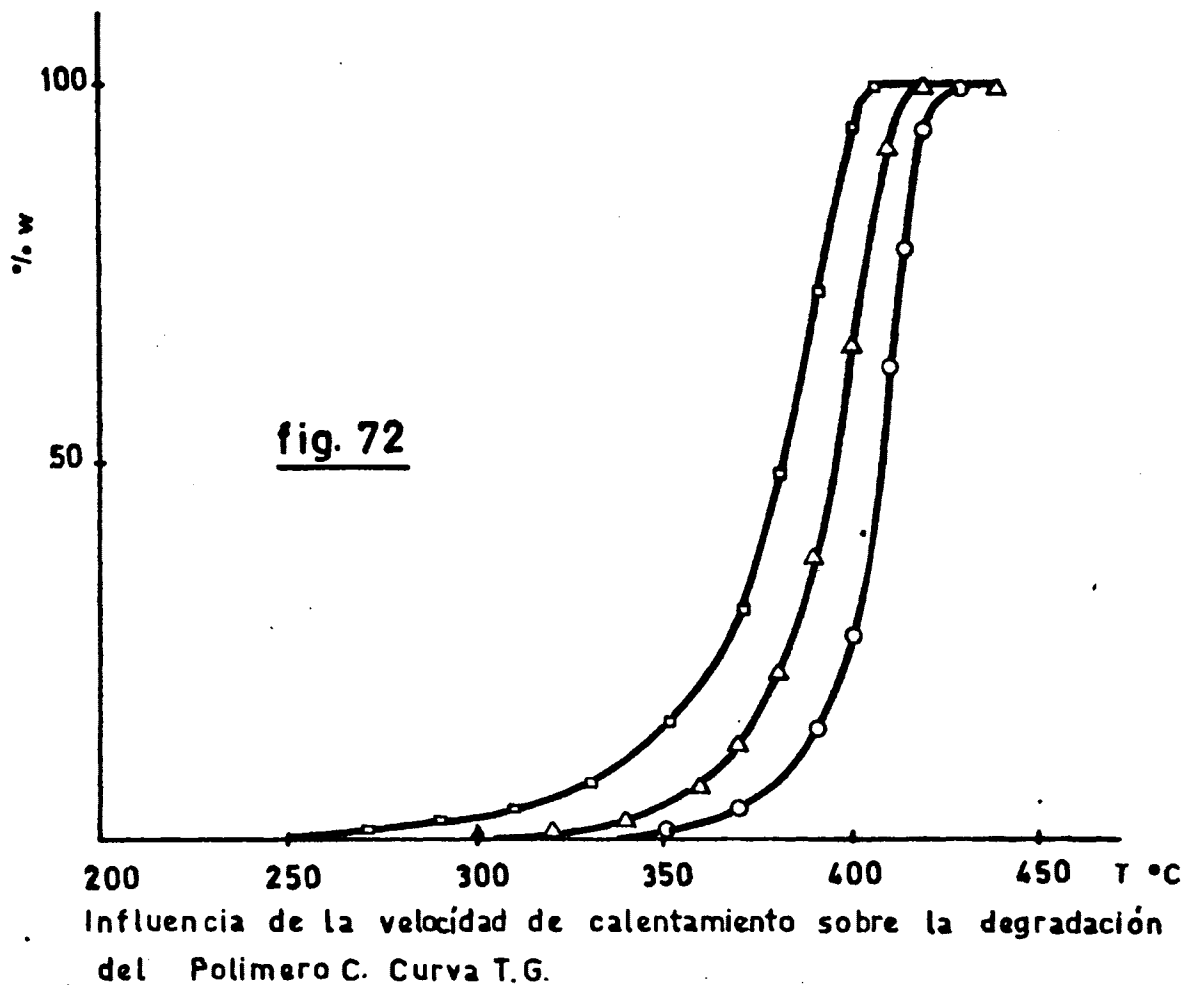
5.3.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

Peso de muestra.....	200 mgs.
Flujo de gas ambiente.....	0 cc/min.
Gas ambiente.....	CO <sub>2</sub>
Velocidad del diagrama.....	12 "/h. .
Velocidad de calentamiento....	3 $\pm$ 0.5°C/min(■ )
" "	.... 4 $\pm$ 0.5°C/min(▲ )
" "	.... 6 $\pm$ 0.5°C/min(○ )

Los resultados obtenidos se han representado  
en las figuras 72 (T.G.) y 73 (T.G.D.).

A la vista de dichos resultados podemos deducir  
las siguientes conclusiones:

- 1º La degradación comienza a una temperatura tanto mas  
baja cuanto menor es la velocidad de calentamiento y  
finaliza a temperatura tanto mas alta cuanto mayor es  
dicha velocidad.
- 2º El paralelismo de las curvas termogravimétricas indu-  
ce a pensar que el mecanismo de degradación para las  
tres velocidades de calentamiento ensayadas es simi-  
lar.
- 3º La influencia de la velocidad de calentamiento se ob-  
serva mucho mejor en la curva derivada (Fig. 73). En  
ella se pueden observar los máximos en las veloci-  
dades de degradación y las temperaturas correspondien-  
tes y que son respectivamente:



		$(dw/dt)_m$	T
Vel. cal.	$6 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$	17.8 mgs/min	415°C
"	$4 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$	12.5 "	395°C
"	$3 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$	10.0 "	385°C

#### 5.3.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

A partir de los datos termogravimétricos obtenidos en ambiente de nitrógeno y de anhídrido carbónico a distintos flujos y distintas velocidades de calentamiento, se han calculado los valores de la Energía de Activación y el Orden de la Reacción de la degradación de este Polímero en cada caso.

##### Atmósfera de Nitrógeno

Hemos utilizado los termogramas obtenidos en atmósfera de nitrógeno realizados a velocidades de calentamiento de 6, 4 y  $3 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}.$ , utilizando para todos los casos flujos de gas ambiente de 0 cc/min. Con los datos termogravimétricos hemos obtenido las TABLAS 20, 21 y 22 respectivamente para cada velocidad de calentamiento. Los valores de  $\Delta \log(dw/dt)/\Delta \log w_r$  y  $\Delta(1/T) 10^3/\Delta \log w_r$  para dichas TABLAS se han representado respectivamente en las figuras 74, 75 y 76. Estos valores definen sendas rectas cuyas pendientes y ordenadas en el origen respectivas son:

<u>TABLA</u>	<u>Pendiente</u>	<u>Ordenada 0.</u>
20	$-12.4 \cdot 10^3$	0.75
21	$-12.7 \cdot 10^3$	0.75
22	$-13.3 \cdot 10^3$	0.75

A partir de estos valores se determinan las Energías de Activación y los Ordenes de Reacción respectivos que resultan ser: 57.0; 58.5 y 61.0 kcal/mol. y 0.75; 0.75 y 0.75.

Tomando la media aritmética de los resultados obtenidos podemos establecer que la Energía de Activación y el Orden de la Reacción de la degradación del Polímero C en atmósfera de nitrógeno son respectivamente:  $E = 59.0 \text{ kcal/mol}$  y  $n = 0.75$ .

Hemos de hacer constar que los valores de las TABLAS 20, 21 y 22, correspondientes a porcentajes de degradación inferiores al 15% se apartan del comportamiento lineal. Dichos valores; para todas las velocidades de calentamiento, se han representado en la figura 77 y definen una recta de pendiente:  $m = -10.10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0$  y que nos permiten calcular la Energía de Activación y el Orden de la Reacción para estos primeros valores resultando ser respectivamente:  $E = 46.0 \text{ kcal/mol}$  y  $n = 0$ .

Resultados análogos se han obtenido aplicando la ecuación de Coats para estos primeros valores. En efecto a partir de los datos termogravimétricos hemos obtenido la TABLA 23. Los valores de  $\log \alpha/T^2$  frente a  $(1/T) 10^3$  definen una recta (Fig. 78) de pendiente  $m = -10.2.10^3$ , que nos permite calcular la Energía de Activación para estos valores y que resulta ser de  $E = 47.0 \text{ Kcal/mol}$ .

#### Atmósfera de Anhídrido Carbónico

Los resultados obtenidos en atmósfera de anhí

TABLA 20

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero C en atmósfera de Nitrógeno.

Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas  $Q$  cc/min. 2º Peldaño ( $0.15 < \alpha < 1.00$ )

$T^{\circ}\text{C}$	$(1/T)10^3 \text{ } ^{\circ}\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	$dw/dt$	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log}$
340.0	1.6309		98.8	1.9948		0.5	- 0.3010			
		0.0761			0.0362			- 0.6989	- 19.40	2.10
355.0	1.5919		96.4	1.9841		1.0	0.0000			
		0.0371			0.0225			- 0.3979	- 15.60	1.46
370.0	1.5548		90.0	1.9586		2.5	0.3979			
		- 0.0189			- 0.0216			0.1819	- 8.50	0.88
377.5	1.5369		86.5	1.9370		3.8	0.5798			
		- 0.0354			- 0.0474			0.3425	- 7.15	0.74
385.0	1.5194		81.5	1.9112		5.5	0.7404			
		- 0.0526			- 0.0894			0.5466	- 6.10	0.58
392.5	1.5022		74.0	1.8692		8.8	0.9445			
		- 0.0693			- 0.1572			0.6990	- 4.45	0.44
400.0	1.4855		63.3	1.8014		12.5	1.0969			
		- 0.0857			- 0.3251			0.8222	- 2.55	0.26
407.5	1.4691		43.0	1.6335		16.6	1.2201			
		- 0.1017			- 0.5730			0.7782	- 1.35	0.18
415.0	1.4531		24.5	1.3856		15.0	1.1761			
		- 0.1174			- 1.2182			0.4772	- 0.39	0.09
422.5	1.4374		5.5	0.7404		7.5	0.8751			
		- 0.1327			- 1.9586			- 0.0969	0.05	0.06
430.0	1.4231		1.0	0.0000		2.0	0.3010			

TABLA 21

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero C en atmosfera de Nitrógeno

Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min. 2º Peldaño ( $0.15 < \alpha < 1.00$ )

T°C	$(1/T)10^3$ K <sup>-1</sup>	$\Delta(1/T)10^3$	% w <sub>r</sub>	log w <sub>r</sub>	$\Delta \log w_r$	dw/dt	log(dw/dt)	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log}$
340.0	1.6309		98.4	1.9930		0.5	- 0.3010			
360.0	1.5794	0.0761	92.9	1.9675	0.0505	1.8	0.2553	- 0.7482	- 14.80	1.50
370.0	1.5548	0.0246	87.6	1.9425	0.0250	2.8	0.4472	- 0.1919	- 6.00	0.98
380.0	1.5310	- 0.0238	78.5	1.8949	- 0.0476	5.5	0.7404	0.2932	- 6.15	0.50
385.5	1.5194	- 0.0354	70.5	1.8482	- 0.0943	6.8	0.8325	0.3853	- 4.10	0.37
390.0	1.5079	- 0.0469	62.5	1.7959	- 0.1466	8.0	0.9031	0.4559	- 3.15	0.32
395.0	1.4966	- 0.0582	51.5	1.7118	- 0.2307	10.6	1.0253	0.5781	- 2.50	0.25
400.0	1.4855	- 0.0693	34.0	1.5315	- 0.4110	11.6	1.0645	0.6137	- 1.50	0.16
405.0	1.4746	- 0.0782	22.5	1.3522	- 0.5903	11.0	1.0414	0.5942	- 1.01	0.13
410.0	1.4638	- 0.0910	9.0	0.9542	- 0.9883	8.0	0.9031	0.4559	- 0.46	0.09
415.0	1.4531	- 0.1017	1.5	0.1761	- 1.7664	3.7	0.5682	0.1210	- 0.07	0.05

TABLA 22

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero C en atmósfera de Nitrógeno.

Velocidad de calentamiento  $3 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas  $\bar{Q}$  cc/min. 2º Peldaño ( $0.15 < \alpha < 1.00$ )

T°C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	dw/dt	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log}$
340.0	1.6309		98.5	1.9934		0.6	- 0.2219			
		0.0577			0.0344			- 0.5643	- 16.40	1.68
347.5	1.6112	0.0380	96.8	1.9858	0.0268	0.9	- 0.0458	- 0.3882	- 14.50	1.41
355.0	1.5919	0.0187	94.6	1.9759	0.0169	1.4	0.1461	- 0.1963	- 11.60	1.00
362.5	1.5732	- 0.0184	91.0	1.9590	- 0.0321	2.2	0.3424	0.1761	- 5.50	0.55
370.0	1.5548	- 0.0363	84.5	1.9269	- 0.0909	3.3	0.5185	0.4210	- 4.65	0.40
377.5	1.5369	- 0.0538	73.8	1.8681	- 0.2112	5.8	0.7634	0.6021	- 2.85	0.25
385.0	1.5194	- 0.0630	56.0	1.7482	- 0.3358	8.8	0.9445	0.6704	- 2.00	0.18
389.0	1.5103	- 0.0709	42.0	1.6232	- 0.4966	10.3	1.0128	0.6576	- 1.32	0.14
392.5	1.5023	- 0.0778	29.0	1.4624	- 0.7829	10.0	1.0000	0.5819	- 0.74	0.09
396.0	1.4944	- 0.0877	15.0	1.1761	- 1.1139	8.4	0.9293	0.3736	- 0.34	0.07
400.0	1.4855		7.0	0.8451		5.2	0.7160			

TABLA 23

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero C en atmósfera de Nitrógeno.

Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min. 1º Peldaño ( $0.00 < \alpha < 0.15$ )

T °C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$T^2 \text{ } 10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$	$\alpha 10^3$	$(\alpha/T^2)10^{-8}$	$\log(\alpha/T^2)$
340.0	1.6309	1.50	3.77	3.95	- 7.4034
347.5	1.6112	3.20	3.86	8.35	- 7.0783
355.0	1.5919	5.41	3.93	13.70	- 6.8633
362.5	1.5732	9.00	4.02	25.00	- 6.6021
370.0	1.5547	15.50	4.15	37.30	- 6.4295
377.5	1.5369	26.20	4.24	62.00	- 6.2076



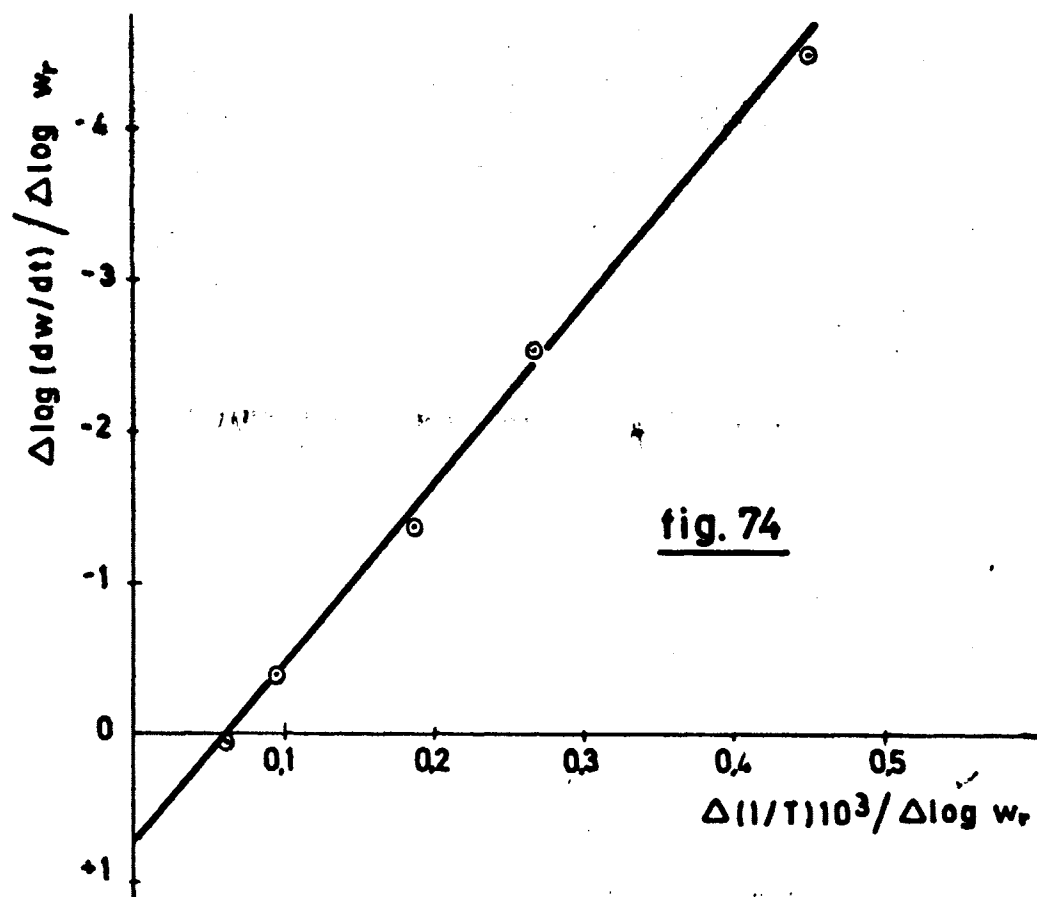


fig. 74

Evaluación de  $E$  y  $n$  en el Polímero C. Atmosfera de  $N_2$ .  
Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/mín.

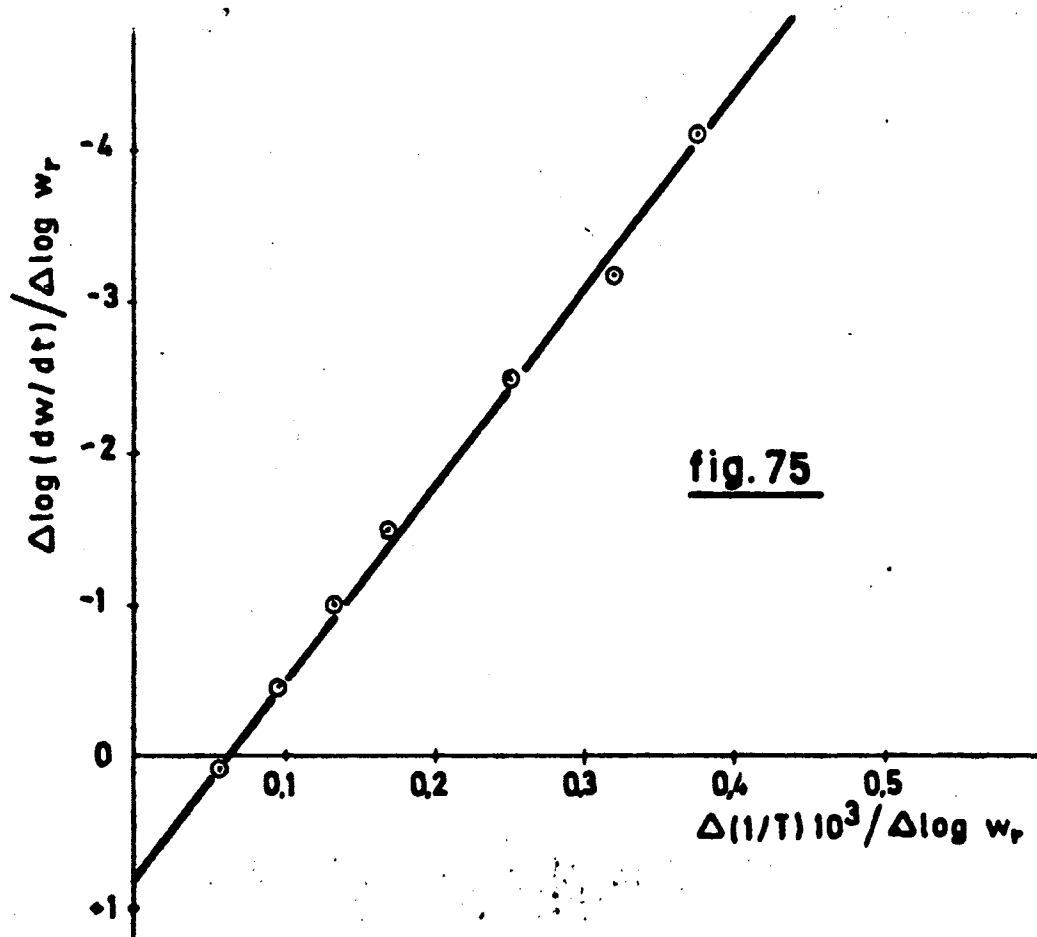


fig. 75

Evaluación de  $E$  y  $n$  en el Polímero C. Atmosfera de  $N_2$ .  
Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/mín.

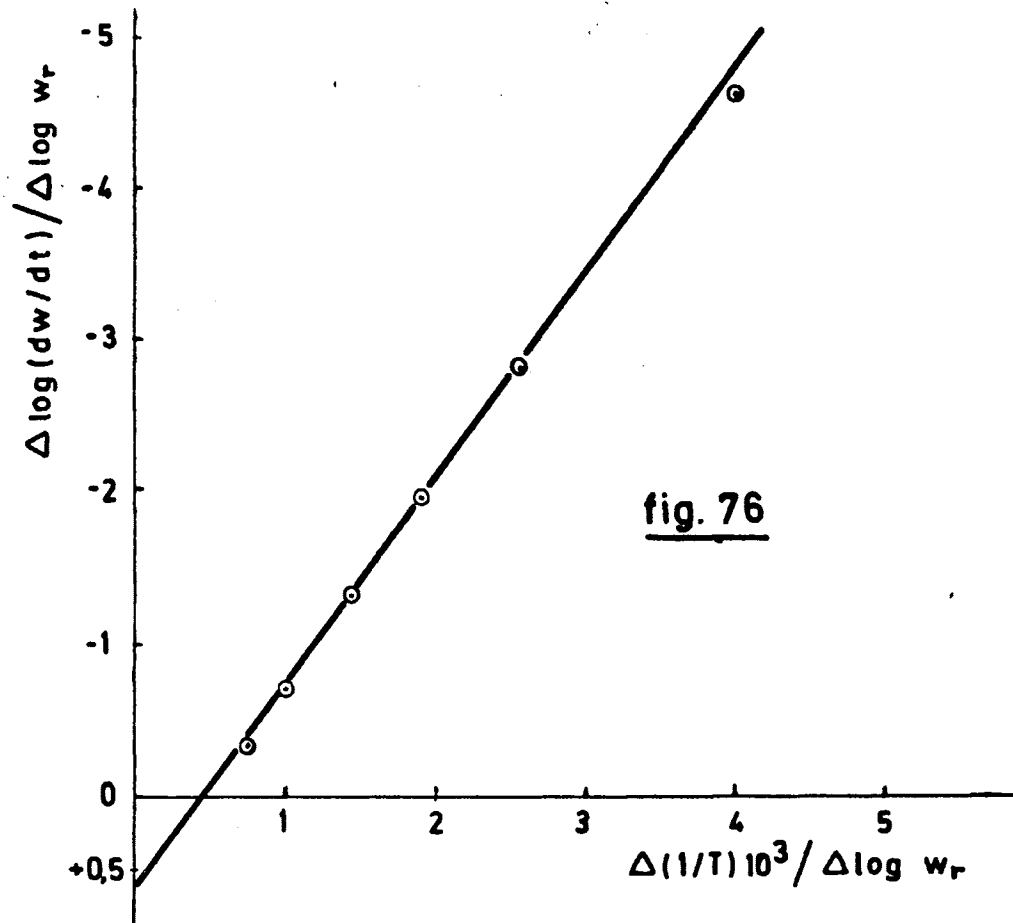


fig. 76

Evaluación de E y de n en el Polímero C. Atmósfera de N<sub>2</sub>.  
Velocidad de calentamiento  $3 \pm 5^\circ \text{C/min.}$

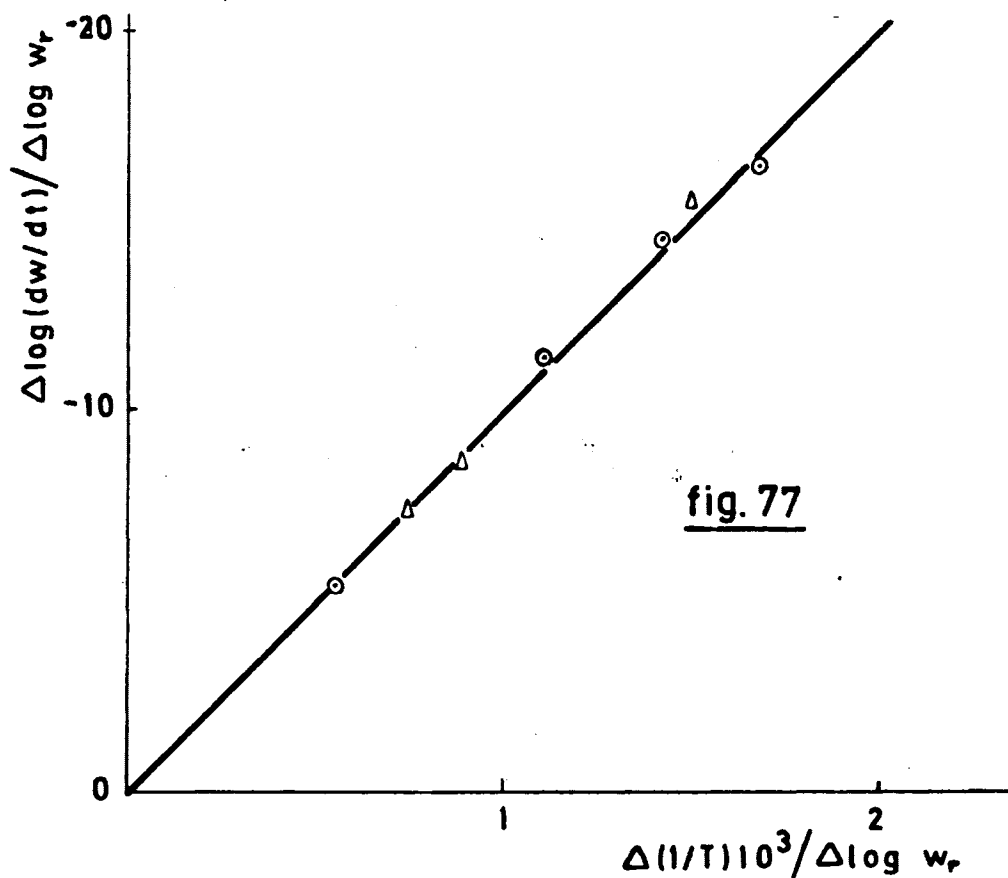
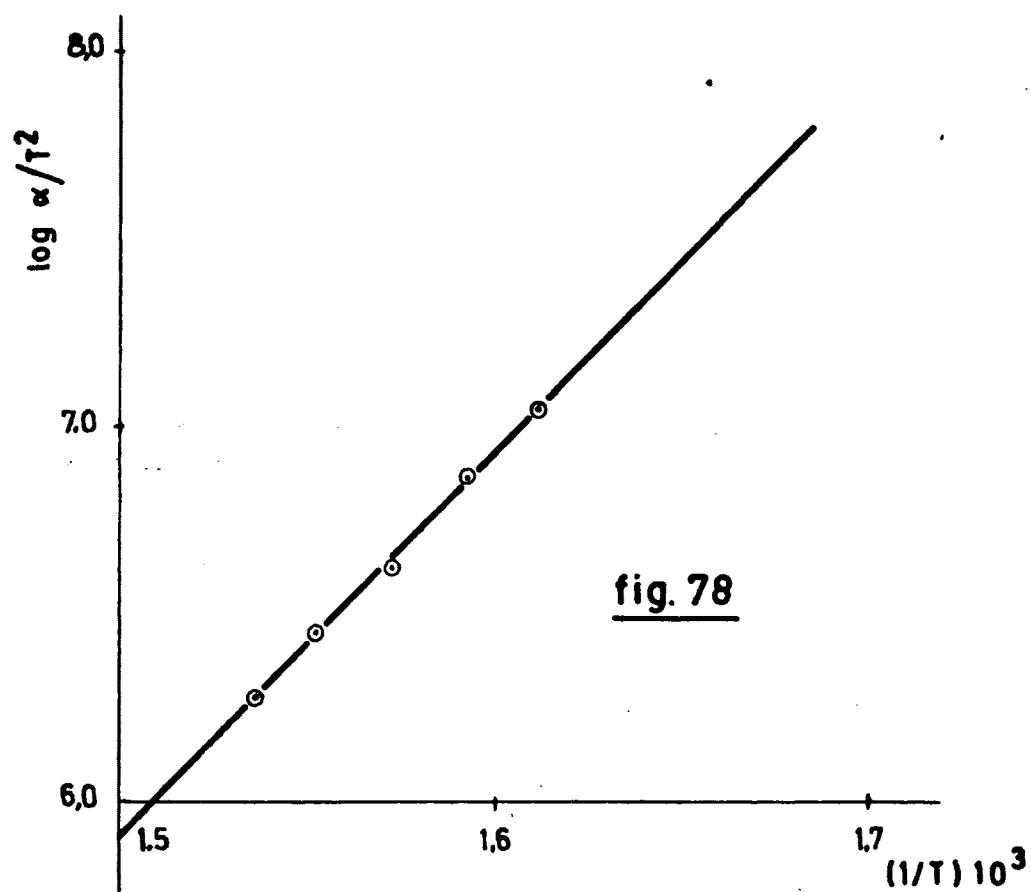


fig. 77

Evaluación de E y de n en Polímero C. Atmósfera de N<sub>2</sub>.  
19 Peldaño (método Freeman)



Evaluación de E y de n en el Polímero C, Atmósfera de  $N_2$ .  
1º Peldaño (método Coats)

drido carbónico coinciden totalmente con los obtenidos en atmósfera de nitrógeno, por lo cual podemos establecer que el mecanismo de degradación es el mismo en ambos ambientes.

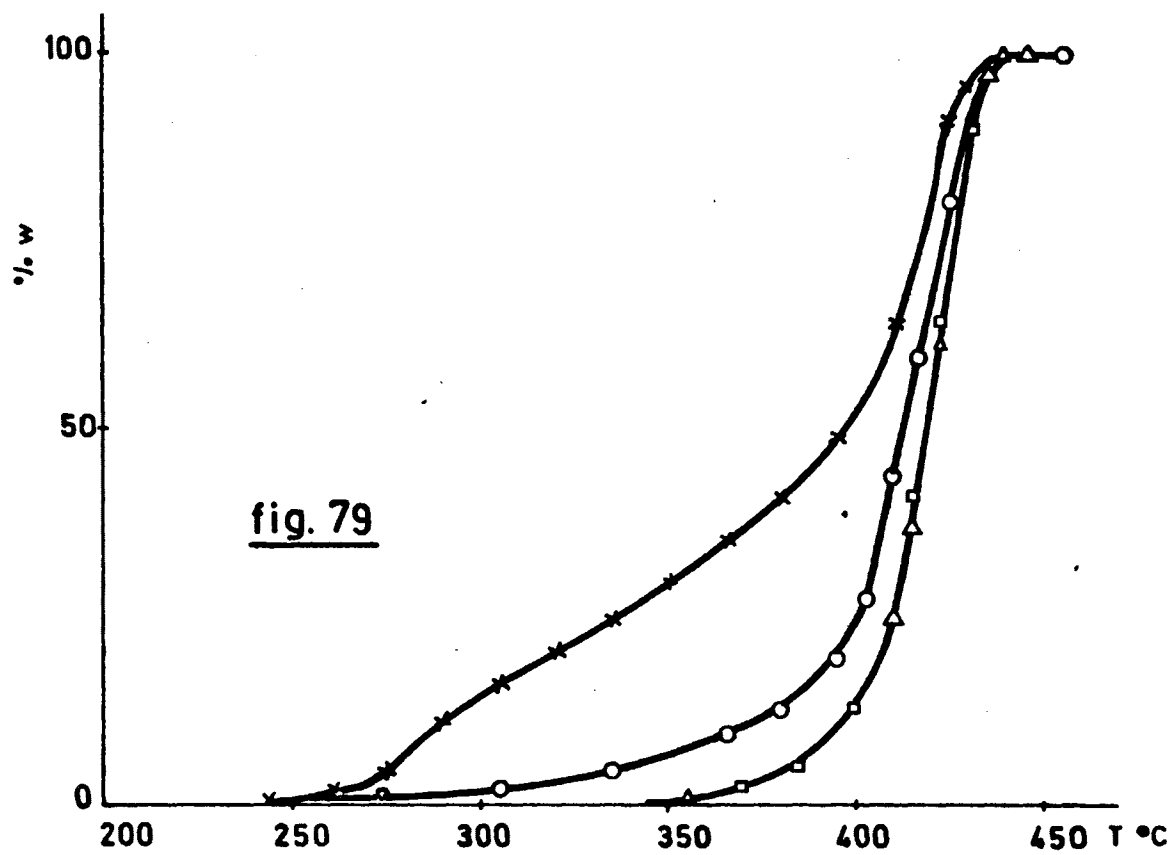
#### 5.4.- POLIMERO D

Se han realizado termogramas en atmósferas de aire, nitrógeno, oxígeno y anhídrido carbónico, estudiándose la influencia del ambiente, del flujo de gas ambiente y de la velocidad de calentamiento sobre la estabilidad térmica del Polímero. Así mismo a partir de los datos termogravimétricos se han calculado la Energía de Activación y el Orden de la Reacción para cada caso.

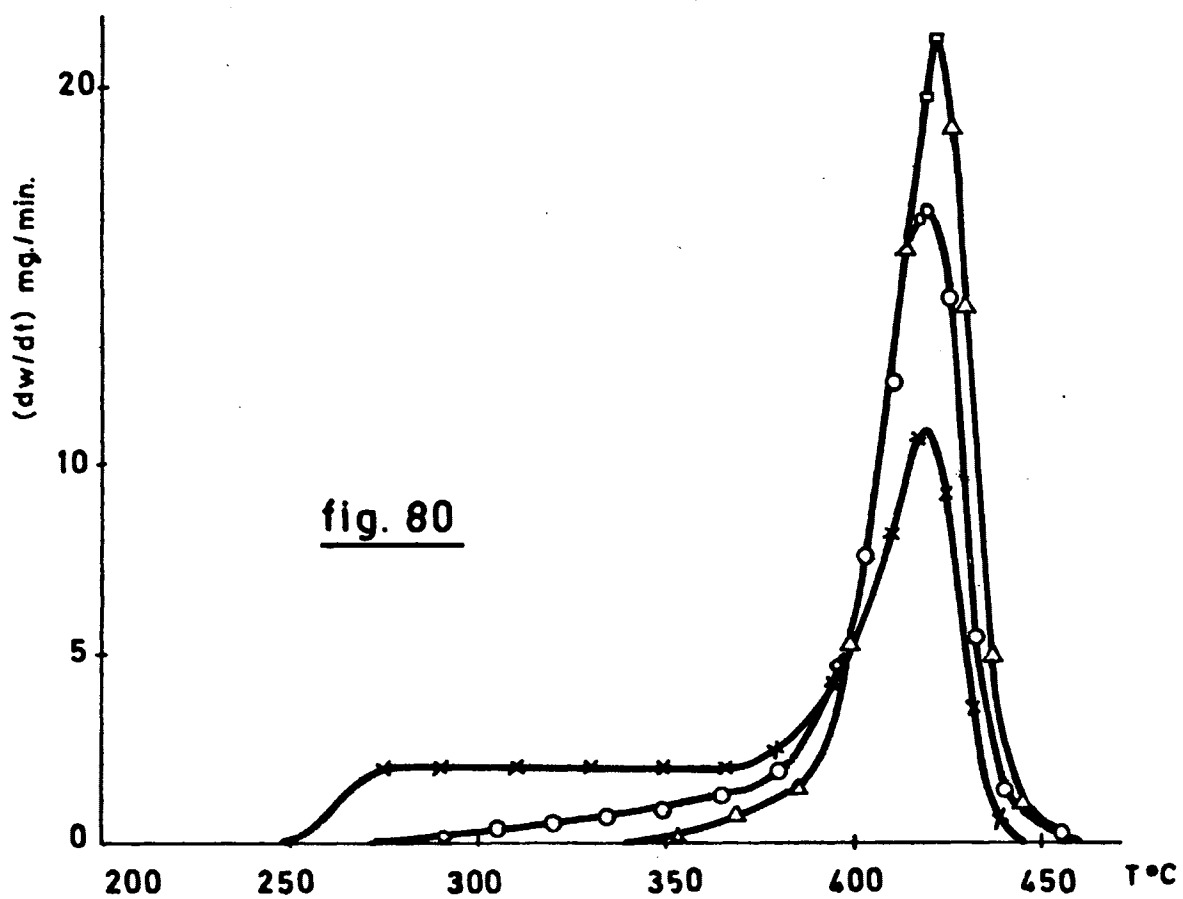
##### 5.4.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.

Peso de muestra.....	200 mgs.
Velocidad de calentamiento.....	$6 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$
Flujo de gas.....	0 cc/min.
Velocidad del diagrama.....	12 "/h.
Atmósfera de aire.....	( o )
" N <sub>2</sub> .....	( ▲ )
" O <sub>2</sub> .....	( x )
" CO <sub>2</sub> .....	( ■ )

Los resultados obtenidos se han representado en las figuras 79 y 80, curvas T.G. y T.G.D. respectivamente.



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero D.  
Curva T.G.



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero D.  
Curva T.G.D.

A la vista de los resultados pueden deducirse las siguientes conclusiones:

- 1º Se observa que en atmósfera de oxígeno la degradación comienza a una temperatura mucho mas baja (unos 120°C), que en atmósfera de nitrógeno o de anhídrido carbónico. En atmósfera de aire la degradación comienza a una temperatura intermedia entre la de atmósfera de oxígeno y la de nitrógeno ó anhídrido carbónico.
- 2º En ambientes de anhídrido carbónico y nitrógeno la degradación se realiza de manera similar como lo demuestra la similitud de sus curvas de termodegradación tanto directa como derivada.
- 3º El hecho de que en atmósfera de aire o de oxígeno, la degradación comience a una temperatura inferior, se interpreta como que en dichos ambientes la degradación propiamente dicha va acompañada de una oxidación-combustión del Polímero, mucho mas acusada en atmósfera de oxígeno que en aire.
- 4º Mayor información que las curvas directas nos suministran las curvas derivadas, así los máximos en las velocidades de degradación para cada ambiente se deducen fácilmente, resultando ser:

Atmósfera de oxígeno	12.8 mgs/min.
Atmósfera de aire	14.8 "
Atmósfera de anhídrido carbónico	21.4 "
Atmósfera de nitrógeno	21.5 . "

#### 5.4.2.- Influencia del Flujo de gas ambiente.

##### Atmósfera de Nitrógeno

Peso de muestra..... 201 mgs.

Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$   
 Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
 Flujo de gas 0 cc/min..... ( o )  
 " " 60 " ..... (  $\Delta$  )  
 " " 600 " ..... (  $\square$  )

Los datos obtenidos se han representado en las figuras 81 (T.G.) y 82 (T.G.D.).

A la vista de los resultados se deducen las siguientes conclusiones:

- 1º La influencia del flujo de gas nitrógeno sobre la degradación es prácticamente nula como lo demuestran los resultados obtenidos para los flujos ensayados.
- 2º La velocidad de degradación para todos los flujos es de 21 mgs./min. a la temperatura de  $422^{\circ}\text{C.}$

#### Atmósfera de Oxígeno

Peso de muestra..... 202 mgs.  
 Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$   
 Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
 Flujo de gas 0 cc/min..... ( o )  
 " " 60 " ..... (  $\Delta$  )  
 " " 600 " ..... (  $\square$  )  
 " " 1200 " ..... ( x )

Los resultados de las curvas T.G. y T.G.D. se han representado respectivamente en las figuras 83 y 84.

A la vista de los resultados podemos deducir las siguientes conclusiones:

- 1º La degradación en atmósfera de oxígeno depende mucho del flujo de gas, como puede observarse en la figura 83. En ella se aprecia un primer peldaño entre las -

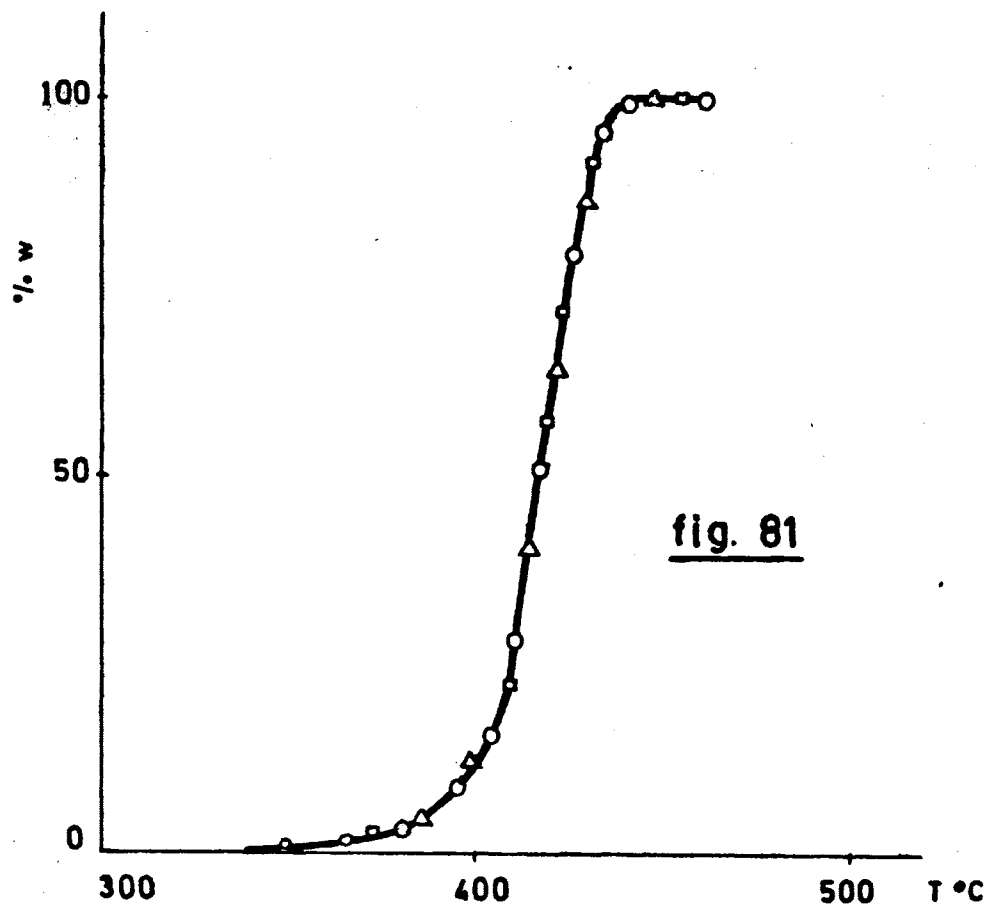


fig. 81

Influencia del flujo de  $N_2$  sobre la degradación del Polímero D.  
Curva T.G.

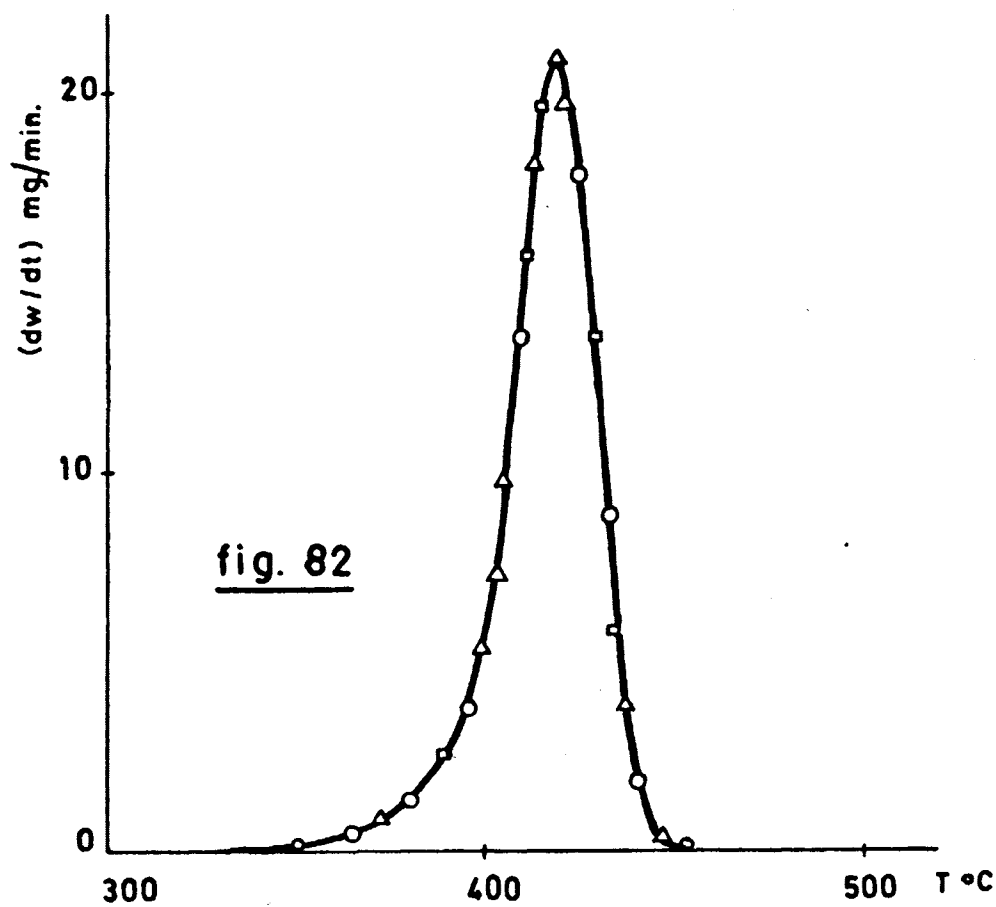
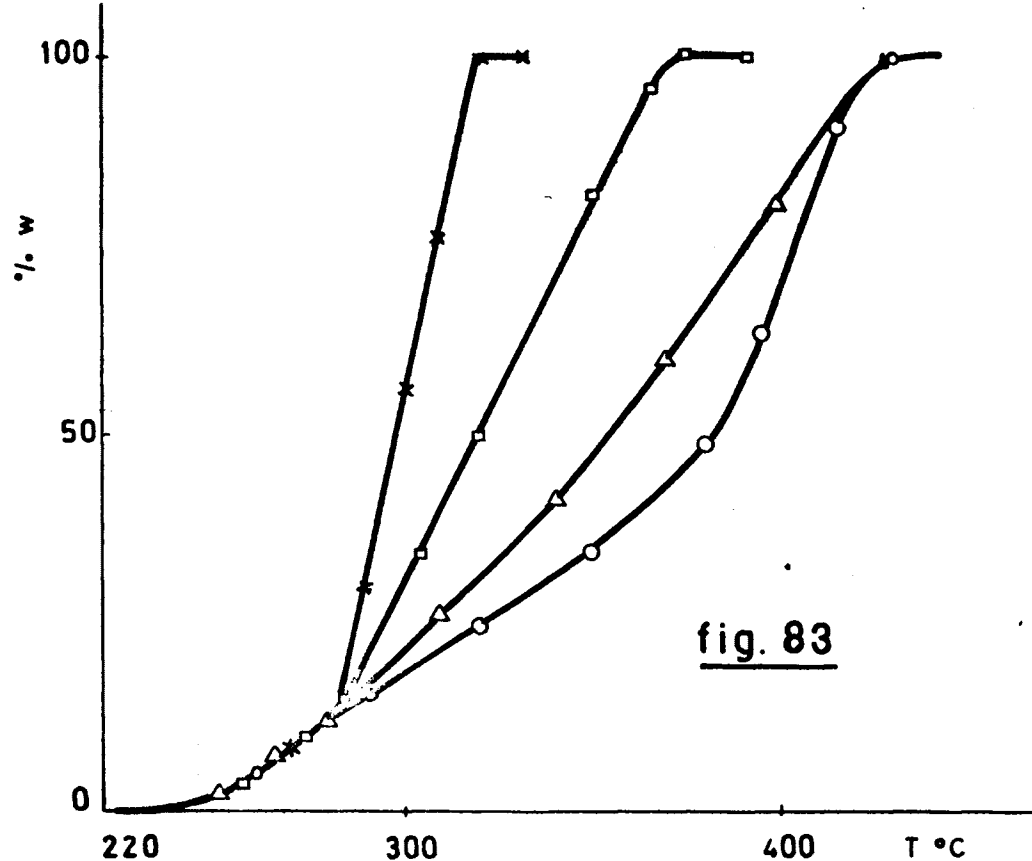


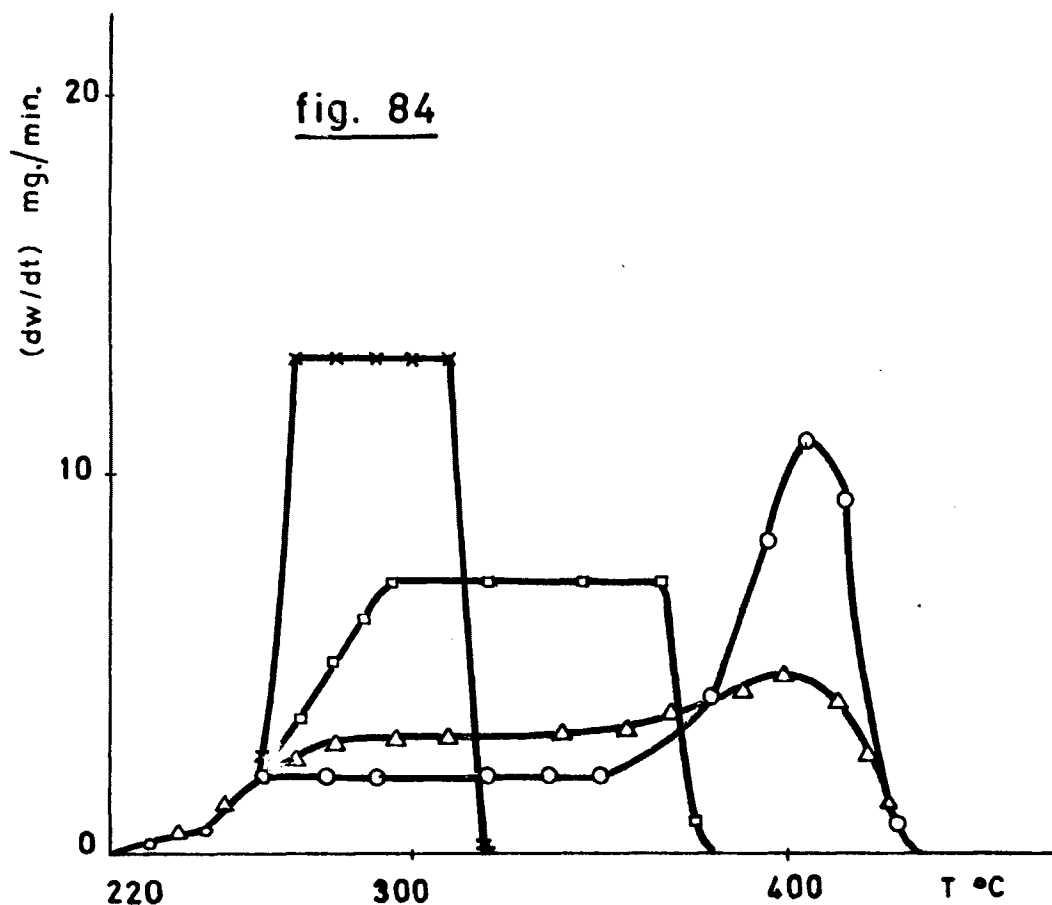
fig. 82

Influencia del flujo de  $N_2$  sobre la degradación del Polímero D.  
Curva T.G.D.





Influencia del flujo de  $O_2$  sobre la degradación del Polímero D.  
Curva T.G.



Influencia del flujo de  $O_2$  sobre la degradación del Polímero D.  
Curva T.G.D.

temperaturas de 230 y 280°C, en el cual la degradación es independiente del flujo de oxígeno. A partir de dicha temperatura la degradación varía con el flujo; así para flujo nulo, se pueden distinguir dos peldaños no muy bien definidos; uno entre 280 y 360°C en el cual la velocidad de degradación es prácticamente constante (Fig. 84) y un segundo peldaño entre 380 y 430°C en el cual la velocidad de degradación aumenta hasta alcanzar un máximo a 405°C, para después disminuir. Para flujos de oxígeno bajos, siguen apareciendo los dos peldaños pero menos definidos que en el caso anterior, al ir aumentando el flujo de oxígeno los dos peldaños tienden a confundirse en uno solo de tal manera que para flujos altos solo aparece un peldaño perfectamente definido en el cual la velocidad de degradación es constante (degradación uniforme), siendo aquélla tanto mayor cuanto mayor sea el flujo del oxígeno.

- 2º El mecanismo de degradación se observa mejor en las curvas derivadas en las que aparecen tantos máximos como mecanismos de degradación se den. Las máximas velocidades de degradación para cada peldaño y cada flujo, así como las temperaturas correspondientes son:

		<u>1º Peldaño</u>		<u>T</u>	<u>2º Peldaño</u>		<u>T</u>
Flujo	0 cc/min.	2.0 mgs/min.		260-350	11.0 mgs/min		405
"	60 "	3.0 "		280-360	4.0 "		405
"	600 "	7.2 "		295-365	-	-	-
"	1200 "	13.0 "		260-310	-	-	-

La aparición de estos tres peldaños puede interpretarse admitiendo que en la degradación en ambien-

te de oxígeno se dan dos tipos de reacciones; una de degradación térmica propiamente dicha, y otra de oxidación-combustión debida al oxígeno. Para flujos de oxígenos bajos o nulos el mecanismo de degradación es intermedio de los dos tipos de reacciones, pero para flujos grandes predomina la reacción de oxidación-combustión siendo la degradación uniforme solo dependiendo del flujo de oxígeno. Para flujos de oxígenos intermedios se presenta una mezcla de los dos tipos de reacciones por ello el mecanismo de degradación total es bastante complejo.

#### Atmósfera de Anhídrido Carbónico

Peso de muestra..... 200 mgs.  
Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$   
Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
Flujo de gas 0 cc/min..... (  $\circ$  )  
" " 60 " ..... (  $\Delta$  )  
" " 120 " ..... (  $\square$  )

Los resultados obtenidos muestran el efecto nulo del flujo de anhídrido carbónico sobre la degradación del Polímero.

#### 5.4.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

Peso de muestra..... 200 mgs.  
Gas ambiente.....  $\text{N}_2$   
Flujo de gas ambiente..... 0 cc/min.  
Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
Velocidad de calentamiento....  $6 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}(\circ)$   
" " ....  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}(\Delta)$   
" " ....  $3 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}(\square)$

Los resultados se presentan en las figuras 85 y 86; curvas T.G. y T.G.D. respectivamente.

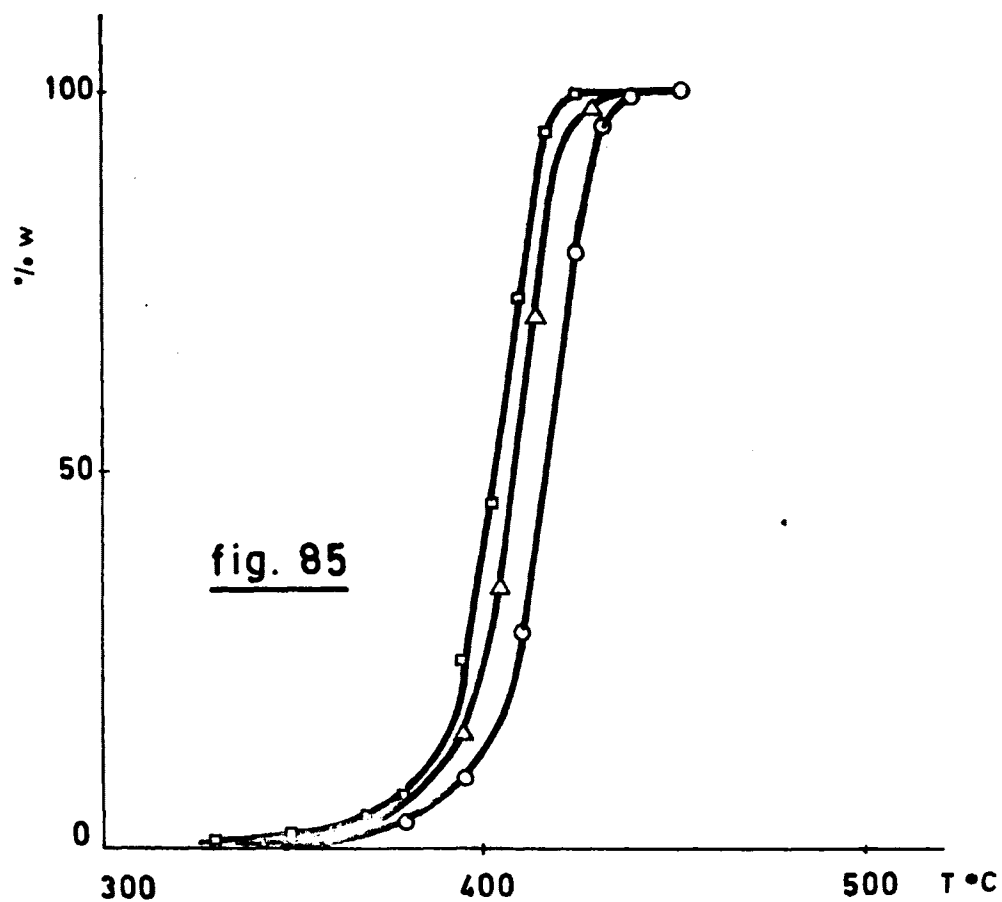
A la vista de los resultados se establecen las siguientes conclusiones:

- 1º En la figura 85 se puede observar que la degradación comienza a una temperatura tanto mas inferior cuanto mas baja sea la velocidad de calentamiento; lo cual nos prueba que es mayor el efecto del tiempo que la temperatura. Sin embargo, la degradación en los tres casos ensayados sigue un camino análogo como lo prueba el paralelismo de sus curvas de degradación respectivas.
- 2º La influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación térmica del Polímero se observa mucho mejor en las curvas derivadas (Fig. 86). En dicha figura se aprecian tres máximos que corresponden a las máximas velocidades de degradación para cada temperatura de calentamiento experimentada. Los valores de estos máximos así como las temperaturas correspondientes son:

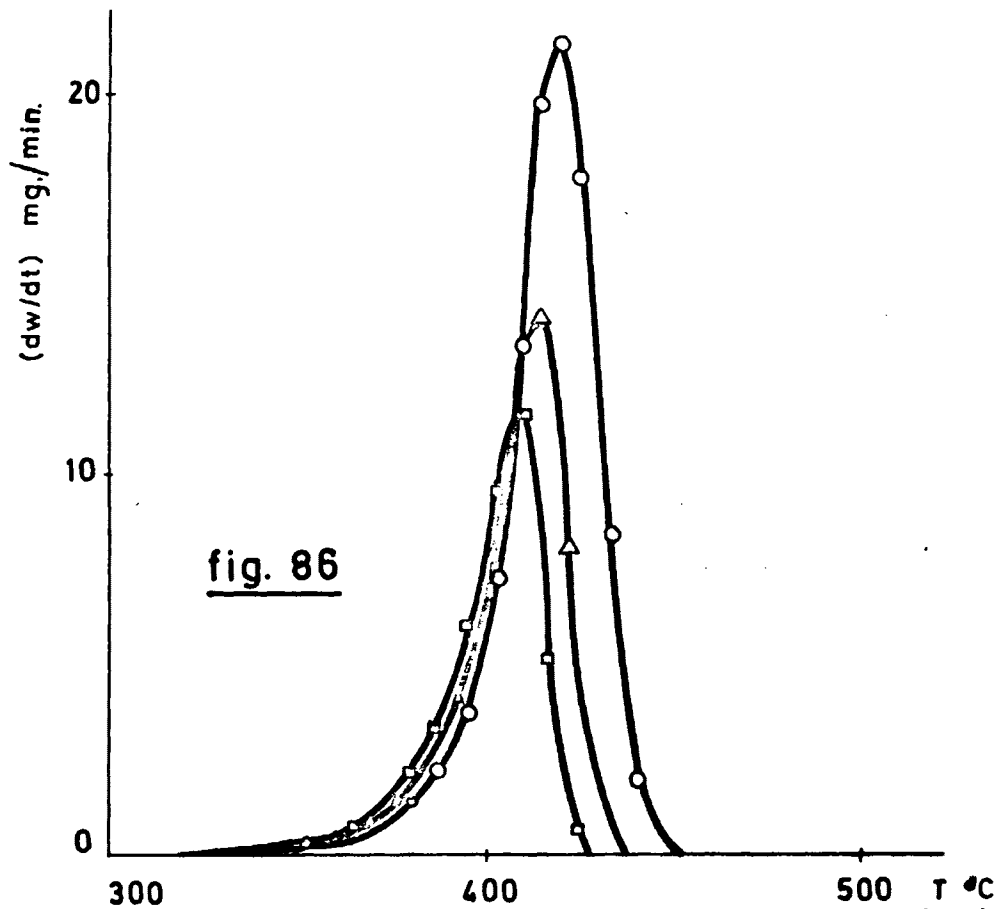
		$(dw/dt)_m$	T
Vel. cal.	6 $\pm$ 0.5°C/min.	21.5 mgs/min.	420°C
"	" 4 $\pm$ 0.5°C/min.	14.2 "	412°C
"	" 3 $\pm$ 0.5°C/min.	11.8 "	408°C

#### 5.4.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

A partir de los datos termogravimétricos se ha realizado el estudio cinético de la degradación del Polímero D en atmósferas de nitrógeno, anhídrido carbó-



Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación del Polímero D. Curva T.G.



Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación del Polímero D. Curva T.G.D.

nicò y oxígeno a flujos y a velocidades de calentamiento variables, calculándose la Energía de Activación y - el Orden de la Reacción en cada caso.

### Atmósfera de Nitrógeno

Se han utilizado los termogramas obtenidos en atmósfera de nitrógeno realizados a flujos variables y a las velocidades de calentamiento de 6; 4 y 3  $\pm$  0.5°C/min. A partir de dichos datos se han conseguido los valores representados en las TABLAS 24; 25 y 26 respectivamente para cada velocidad de calentamiento. Los valores de --  $\Delta \log(dw/dt)/\Delta \log w_r$  y  $\Delta(1/T) 10^3/\Delta \log w_r$  se han registrado en las figuras 87; 88 y 89 para cada velocidad de calentamiento. Dichos valores definen sendas rectas cuyas pendientes y ordenadas en el origen son respectivamente:

<u>TABLA</u>	<u>Pendiente</u>	<u>Ordenada O.</u>
24	-17.1.10 <sup>3</sup>	1.1
25	-17.9.10 <sup>3</sup>	1.0
26	-18.3.10 <sup>3</sup>	0.9

A partir de estos valores se determinan las - Energías de Activación y los Ordenes de Reacción, que resultan ser: 79.0; 82.5 y 84.0 kcal/mol y 1.1; 1.0 y 0.9 respectivamente.

Tomando la media aritmética de los resultados obtenidos se establece que la Energía de Activación y - el Orden de la Reacción de la degradación del Polímero D en atmósfera de nitrógeno son respectivamente:  $E = \underline{81.5}$

kcal/mol y  $n = 1.0$ .

Los valores de las TABLAS 24; 25 y 26 correspondientes a porcentajes de degradación inferiores al 10% se apartan del comportamiento general. Dichos valores iniciales definen una línea recta de pendiente  $m = 12.2.10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0.15$ , que corresponden respectivamente a una Energía de Activación de  $E = 56 \text{ Kcal/mol}$ . y un Orden de Reacción de aproximadamente  $n = 0$  (Fig. 90).

El mismo valor se obtiene calculando la Energía de Activación para los primeros valores aplicando la ecuación de Coats. En efecto los valores de  $\log \alpha/T_2$  y  $(1/T) 10^3$  de la TABLA 27 se han representado en la figura 91, dichos valores definen una recta de pendiente  $m = -12.1.10^3$  que corresponde a una Energía de Activación de 56 Kcal./mol.

#### Atmósfera de Anhídrido Carbónico

Los resultados obtenidos en atmósfera de anhídrido carbónico son los mismos que los obtenidos para atmósfera de nitrógeno, por lo tanto el mecanismo de la cinética de degradación puede considerarse similar, lo cual ya había sido establecido al comparar los datos termogravimétricos obtenidos en dichas atmósferas.

#### Atmósfera de Oxígeno

Para el cálculo de la cinética en este ambiente se han utilizado los termogramas obtenidos para flujo de oxígeno nulo, de 60 cc/min y de 600 cc/min. Se ha observado que la cinética en atmósfera de oxígeno depen

de mucho del flujo de gas. Se pueden distinguir tres -- peldaños que corresponden a otros tantos mecanismos; un primer peldaño que abarca desde 230°C hasta 260°C, con una pérdida total de un 5% ( $\alpha \leq 0.05$ ) que es independiente del flujo de gas, y otros dos que para flujos altos se confunden en uno.

a) Flujo de oxígeno nulo.

Para el cálculo de la Energía de Activación en este primer peldaño; comprendido entre 230 y 260°C, hemos aplicado la ecuación de Coats-Redfern. Los resultados obtenidos se representan en la TABLA 28 y en la figura 92, esta última obtenida representando los valores de  $\log \alpha/T_2$  frente a  $(1/T) 10^3$ . La pendiente de la recta obtenida es:  $m = -7.4 \cdot 10^3$  que permite calcular la Energía de Activación que resulta ser de  $E = 34.0 \text{ kcal/mol}$ .

En el segundo peldaño; comprendido entre 260 y 360°C la velocidad de degradación permanece -- constante, por lo tanto la Energía de Activación y el Orden de la Reacción son nulos.

En el tercer peldaño, que abarca desde 350 a 430°C, se ha calculado su Energía de Activación y su Orden de Reacción por el Método de Freeman-Carrol. A partir de los termogramas se ha obtenido la TABLA 29, los valores de  $\Delta \log (dw/dt) / \Delta \log w_r$  y  $\Delta(1/T) 10^3 / \Delta \log w_r$ , se representan en la figura 93. Estos valores definen una línea recta de pendiente:  $m = -17.8 \cdot 10^3$  y ordenada en el origen  $b = 0.90$ , que corresponden respectivamente a unos valores de Energía de Activación y de Orden de la Reacción de  $E = 82.0 \text{ Kcal/mol}$



y  $n = 0.90$ , que son unos valores similares a los obtenidos en atmósfera inerte.

Hemos de hacer notar que los primeros valores de la TABLA 93 se desvian del comportamiento lineal, ello se interpreta considerando que dichos valores corresponden a una transición entre los mecanismos de degradación del segundo y del tercer peldaño.

b) Flujo de 60 cc/min.

Para este flujo nos encontramos con un primer peldaño idéntico al obtenido para flujo nulo, o sea independiente del flujo.

Un segundo peldaño comprendido entre 260 y 340°C en el cual la velocidad de degradación es prácticamente constante, como consecuencia tanto su Energía de Activación como el Orden de Reacción son nulos.

El tercer peldaño abarca desde 340°C hasta que finaliza la degradación. El cálculo de las constantes cinéticas se ha realizado aplicando la ecuación de Freeman-Carroll. En efecto: con los datos termogravimétricos se ha obtenido la TABLA 30. Los valores de  $\Delta \log (dw/dt) / \Delta \log w_r$  y  $\Delta(1/T) 10^3 / \Delta \log w_r$  se representan en la figura 94, dichos valores definen una línea recta de pendiente:  $m = -5.2 \cdot 10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0.75$  que corresponden a una Energía de Activación y a un Orden de Reacción de  $E = 25.5 \text{ kcal/mol}$  y  $n = 0.75$  respectivamente.

Los primeros valores de la TABLA 30 se desvian del comportamiento lineal por las mismas razones expuestas para el caso de flujo nulo.

c) Flujo de 600 cc/min.

Para este flujo se obtiene un primer peldaño idéntico al obtenido para flujos bajos y un segundo peldaño en el cual la velocidad de degradación es constante y su valor solo depende del flujo de gas -- por lo tanto la Energía de Activación y el Orden de Reacción pueden considerarse nulos.

Resumiendo, en la degradación del Polímero D en atmósfera de oxígeno deben distinguirse dos casos -- según se realice a flujos altos o bajos.

Para flujos bajo o nulo se producen los siguientes mecanismos:

- 1º Uno inicial independiente del flujo de oxígeno.
- 2º Otro mecanismo en el cual la Energía de Activación -- y el Orden de Reacción son nulos.
- 3º Otro mecanismo en el cual la Energía de Activación y el Orden de la Reacción son intermedios entre los valores obtenidos en atmósfera inerte y los obtenidos en atmósfera de oxígeno a flujos altos. Los valores de la Energía de Activación son tanto menores cuanto mayor es el flujo y los primeros valores de este tercer peldaño se desvian hacia valores de Energía mas bajos, ya que en ellos se dá un mecanismo de degradación intermedio entre el segundo y el tercero.

Para flujos de oxígenos altos se dan dos mecanismos:

- 1º Uno inicial e independiente del flujo.
- 2º Un segundo mecanismo en el cual la degradación tiene una Energía de Activación y un Orden de la Reacción nulos.

TABLA 24

Evaluación de las Constante Cinéticas de la Degradación del Polímero D en atmosfera de Nitrogeno.

Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min. 2º Peldaño ( $0.1 < \alpha < 1.0$ )

T°C	$(1/T)10^3$ K <sup>-1</sup>	$\Delta(1/T)10^3$	% w <sub>r</sub>	log w <sub>r</sub>	$\Delta \log w_r$	dw/dt	log(dw/dt)	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r}$
365.0	1.5670		98.4	1.9930		0.5	- 0.3010			
		0.0704			0.0339			- 0.9138	- 26.95	2.0
372.5	1.5487		97.4	1.9886		0.8	- 0.0969			
		0.0521			0.0295			- 0.7097	- 24.00	1.7
380.0	1.5310		96.4	1.9841		1.4	0.1461			
		0.0344			0.0250			- 0.4667	- 18.70	1.3
387.5	1.5136		93.8	1.9722		2.5	0.3979			
		0.0170			0.0131			- 0.2149	- 16.40	1.3
395.0	1.4966		91.1	1.9595		4.1	0.6128			
		- 0.0166			- 0.0328			0.2594	- 7.95	0.5
402.5	1.4800		84.4	1.9263		7.5	0.8722			
		- 0.0328			- 0.1072			0.5239	- 4.90	0.3
410.0	1.4638		71.0	1.8519		13.7	1.1367			
		- 0.0488			- 0.2689			0.6882	- 2.55	0.1
417.5	1.4478		49.0	1.6902		20.0	1.3010			
		- 0.0643			- 0.6410			0.6425	- 1.01	0.1
425.0	1.4323		20.8	1.3181		18.0	1.2553			
		- 0.0795			- 1.3059			0.3115	- 0.24	0.0
432.5	1.4171		4.5	0.6532		8.4	0.9243			
		- 0.0944			- 2.2601			- 0.3340	0.14	0.0
440.0	1.4022		0.5	- 0.3010		1.9	0.2788			

TABLA 25

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero D en atmosfera de Nitrogeno

Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas  $Q$  cc/min. 2ª Peldaño ( $0.10 < \alpha < 1.00$ )

T °C	$(1/T)10^3$ K <sup>-1</sup>	$\Delta(1/T)10^3$	% w <sub>r</sub>	log w <sub>r</sub>	$\Delta \log w_r$	dw/dt	log(dw/dt)	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r}$
360.0	1.5798		99.2	1.9965		0.5	- 0.3010			
		0.0719			0.0413			- 0.8808	- 21.40	1.7
370.0	1.5552		97.9	1.9908		1.0	0.0000			1.3
		0.0473			0.0356			- 0.5798	- 17.50	1.3
380.0	1.5314		95.5	1.9800		2.2	0.3424			0.9
		0.0235			0.0248			- 0.2374	- 9.50	0.9
390.0	1.5079		90.2	1.9652		3.8	0.5798			0.3
		- 0.0109			- 0.0294			0.1606	- 5.45	0.3
395.0	1.4970		84.3	1.9258		5.5	0.7404			0.2
		- 0.0220			- 0.0755			0.3233	- 4.30	0.2
400.0	1.4859		75.8	1.8797		8.0	0.9031			0.2
		- 0.0330			- 0.1463			0.4636	- 3.17	0.2
405.0	1.4749		64.4	1.8089		10.5	1.0334			0.1
		- 0.0441			- 0.2740			0.5599	- 2.05	0.1
410.0	1.4638		48.0	1.6812		13.8	1.1399			0.1
		- 0.0540			- 0.4810			0.5725	- 1.19	0.1
415.0	1.4539		29.8	1.4742		14.2	1.1523			0.0
		- 0.0649			- 0.8480			0.4372	- 0.51	0.0
420.0	1.4430		12.8	1.1072		10.4	1.0170			0.0
		- 0.0751			- 1.4111			0.0223	- 0.15	0.0
425.0	1.4327		3.5	0.5441		4.0	0.6021			0.0
		- 0.0855			- 1.9552			- 0.4859	0.25	0.0
430.0	1.4224		1.0	0.0000		1.3	0.1139			

TABLA 26

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero D en atmosfera de Nitrógeno

Velocidad de calentamiento  $3 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min. 2ª Peldaño ( $0.10 < \alpha < 1.00$ )

T °C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	dw/dt	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r}$
345.0	1.6177		98.5	1.9934		0.3	- 0.5229			
360.0	1.5794	0.0568	95.5	1.9800	0.0249	0.9	- 0.0458	- 0.7270	- 29.50	2.
367.5	1.5609	0.0185	93.0	1.9685	0.0115	1.6	0.2041	- 0.2499	- 21.70	1.
375.0	1.5428	- 0.0181	87.5	1.9420	- 0.0265	3.0	0.4771	0.2730	- 10.40	0.
382.5	1.5253	- 0.0356	77.5	1.8893	- 0.0792	5.0	0.6990	0.4949	- 6.20	0.
390.0	1.5079	- 0.0530	61.5	1.7889	- 0.1796	8.0	0.9031	0.6990	- 3.90	0.
397.5	1.4911	- 0.0698	37.5	1.5740	- 0.3945	9.8	0.9912	0.7871	- 2.00	0.
405.0	1.4746	- 0.0863	15.0	1.1761	- 0.7924	7.7	0.8865	0.6824	- 0.86	0.
412.5	1.4606	- 0.1003	3.0	0.4771	- 1.4914	2.0	0.3010	0.0969	- 0.06	0.
420.0	1.4427	- 0.1182	0.5	- 0.3010	- 2.2995	0.4	- 0.3979	- 0.6020	0.26	0.

TABLA 27

Evaluación de la Energía de Activación de la Degradación del Polímero D en atmósfera de Nitrógeno  
 Velocidad de calentamiento  $3 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas  $\underline{Q}$  cc/min. 1º Peldaño ( $0.00 < \alpha < 0.100$ )

T°C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$T^2 \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$	$\alpha 10^{+3}$	$(\alpha/T)10^{-8}$	$\log(\alpha/T^2)$
330.0	1.6579	3.63	5.0	1.38	- 7.8601
337.5	1.6380	3.75	7.5	2.00	- 7.6990
345.0	1.6181	3.80	15.0	3.95	- 7.4034
352.5	1.5987	3.91	24.0	6.15	- 7.2111
360.0	1.5798	4.02	55.0	13.70	- 6.8633
367.5	1.5613	4.12	70.0	17.00	- 6.7696

TABLA 28

Evaluación de la Energía de Activación de la Degradación del Polímero D en atmósfera de Oxígeno.

Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Flujo de gas  $0$  cc/min. 1º Peldaño ( $0.00 < \alpha < 0.05$ )

$T^\circ\text{C}$	$(1/T)10^3\text{K}^{-1}$	$T^2 \cdot 10^5\text{K}$	$\alpha 10^{+3}$	$(\alpha/T^2)10^{-8}$	$\log(\alpha/T^2)$
220.0	2.0277	2.43	4.5	1.85	- 7.7328
228.0	1.9954	2.53	5.2	2.05	- 7.6882
236.0	1.9679	2.58	8.8	3.44	- 7.4634
244.0	1.9336	2.67	15.5	5.80	- 7.2366
252.0	1.9042	2.76	31.0	11.20	- 6.9508
260.0	1.8756	2.85	40.0	14.00	- 6.8539

TABLA 29

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero D en atmosfera de Oxígeno.

Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min. 3º Peldaño ( $0.65 < \alpha < 1.00$ )

T°C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	$dw/dt$	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r}$
355.0	1.5919		65.5	1.8162		2.0	0.3010			
		0.1828			0.4360			- 0.7280	- 1.67	0.3
370.0	1.5548		58.9	1.7701		2.4	0.3802			0.3
		0.0857			0.3899			- 0.6492	- 1.66	0.3
385.0	1.5194		51.5	1.7118		4.1	0.6128			0.3
		0.0503			0.3316			- 0.6166	- 1.82	0.3
400.0	1.4855		36.2	1.5587		8.0	0.9031			0.0
		0.0164			0.1785			- 0.1263	- 0.72	0.0
407.5	1.4691		24.0	1.3802		10.7	1.0294			0.0
		- 0.0160			- 0.3802			- 0.0609	0.16	0.0
415.0	1.4531		10.0	1.0000		9.3	0.9685			0.0
		- 0.0317			- 1.2041			- 0.4612	0.37	0.0
422.5	1.4374		1.5	0.1761		3.7	0.5682			0.0
		- 0.0470			- 1.6812			- 1.1263	0.55	0.0
430.0	1.4221		0.2	- 0.6990		0.8	- 0.0969			



TABLA 30

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero D en atmosfera de Oxígeno.

Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 60 cc/min. 3ª Peldaño ( $0.60 < \alpha < 1.00$ )

T°C	$(1/T)10^3 \text{°K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	dw/dt	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r}$
340.0	1.6309		58.5	1.7672		3.2	0.5051			
		0.1454			0.5772			- 0.1481	- 0.26	0.2
355.0	1.5919		50.0	1.6990		3.3	0.5185			
		0.1064			0.4090			- 0.1348	- 0.33	0.2
370.0	1.5548		41.0	1.6128		3.7	0.5682			
		0.0713			0.3228			- 0.0850	- 0.26	0.2
385.0	1.5194		31.0	1.4914		4.4	0.6435			
		0.0339			0.2014			- 0.0097	- 0.05	0.1
400.0	1.4855		19.5	1.2900		4.5	0.6532			
		- 0.0324			- 0.4449			- 0.1761	0.40	0.0
415.0	1.4531		7.0	0.8451		3.0	0.4771			
		- 0.0634			- 1.1139			- 0.5393	0.50	0.0
430.0	1.4221		1.5	0.1761		1.3	0.1139			

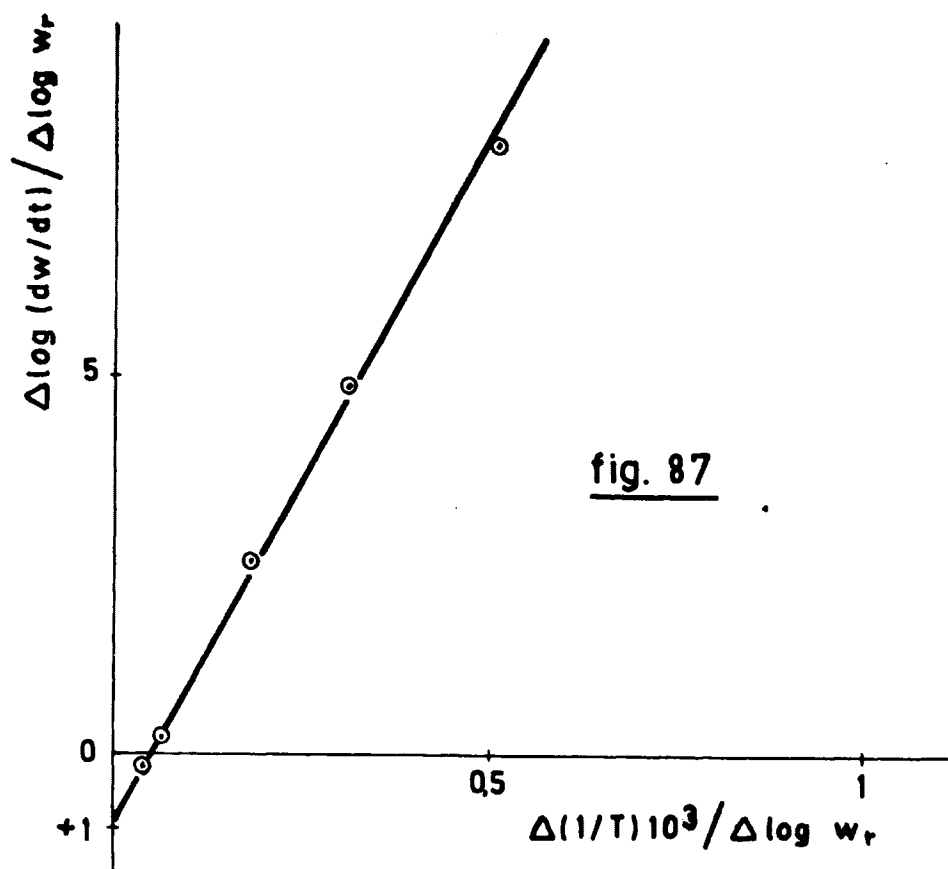


fig. 87

Evaluación de E y n en el Polímero D. Atmósfera de N<sub>2</sub>  
 Velocidad de calentamiento  $6 \pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

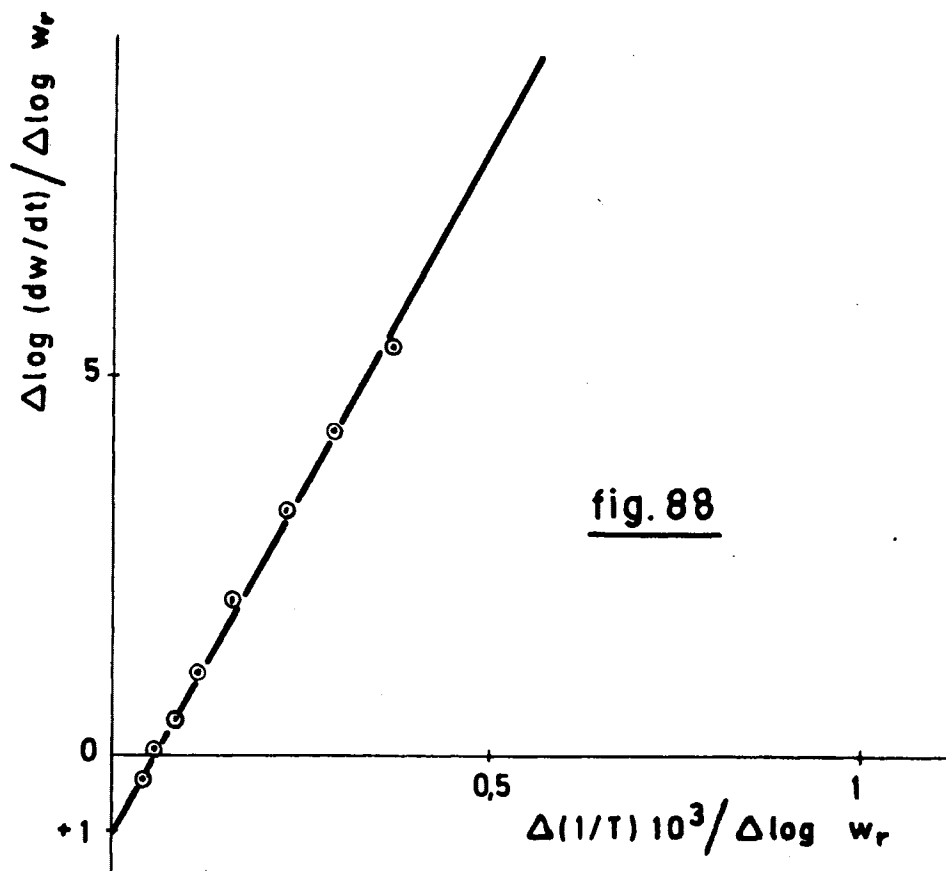
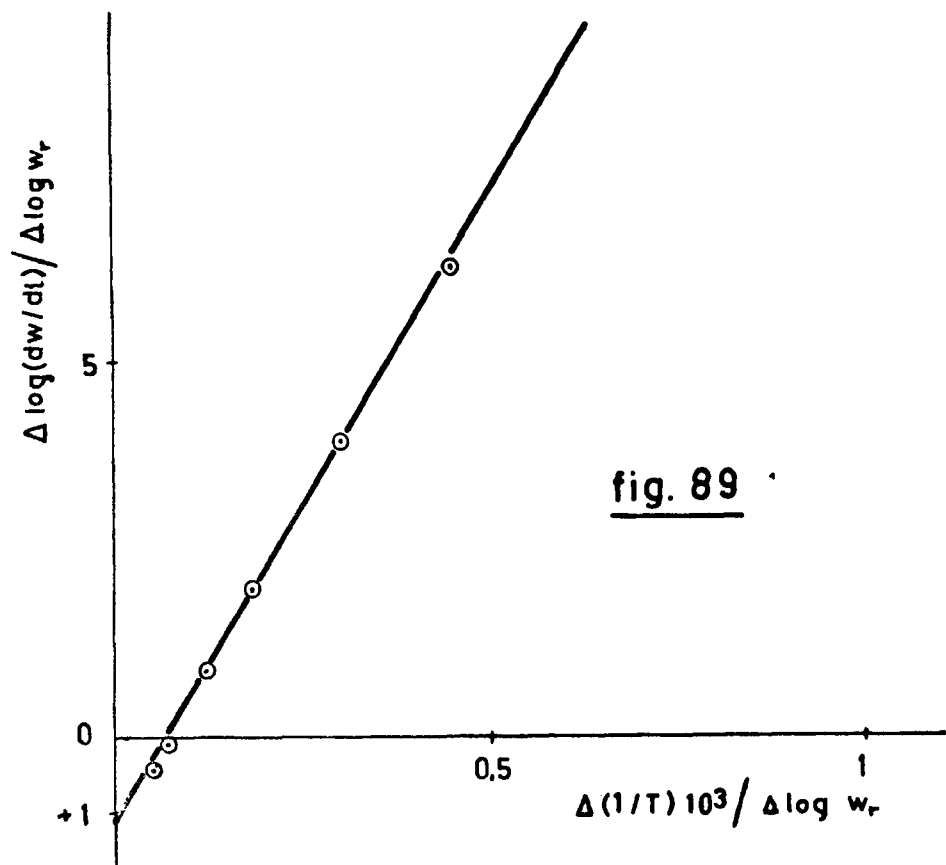
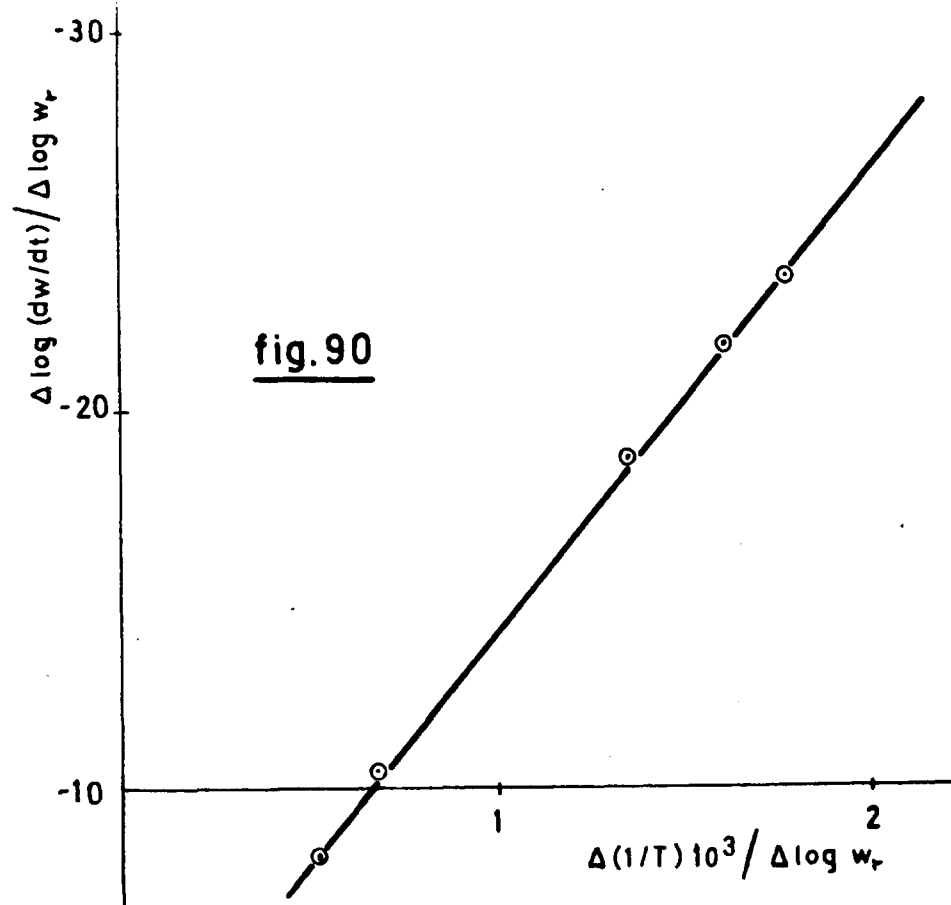


fig. 88

Evaluación de E y n en el Polímero D. Atmósfera de N<sub>2</sub>  
 Velocidad de calentamiento  $4 \pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Evaluación de E y n en el Polimero D. Atmósfera de N<sub>2</sub>.  
Velocidad de calentamiento  $3 \pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Evaluación de E y n en el Polimero D. Atmósfera de N<sub>2</sub>  
1º Peldaño (método de Freeman)

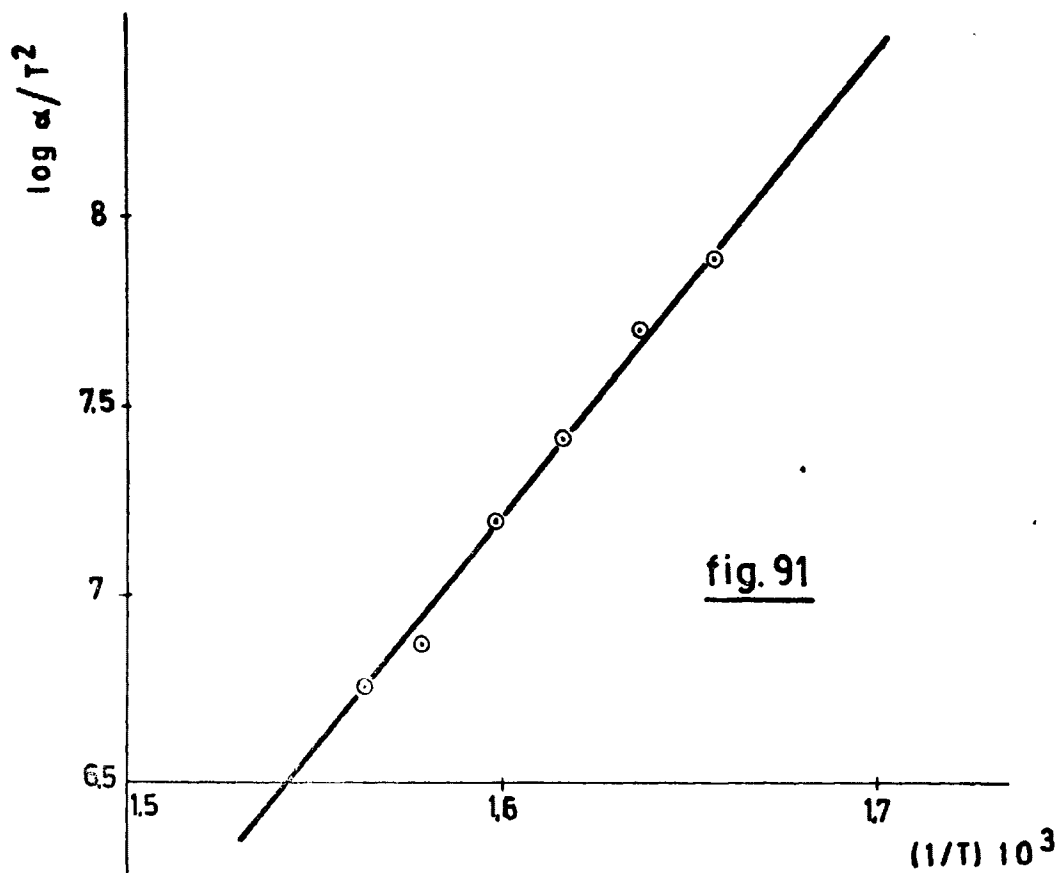


fig. 91

Evaluación de E y n en el Polímero D. Atmósfera de  $N_2$   
1º Peldaño. (método de Coats)

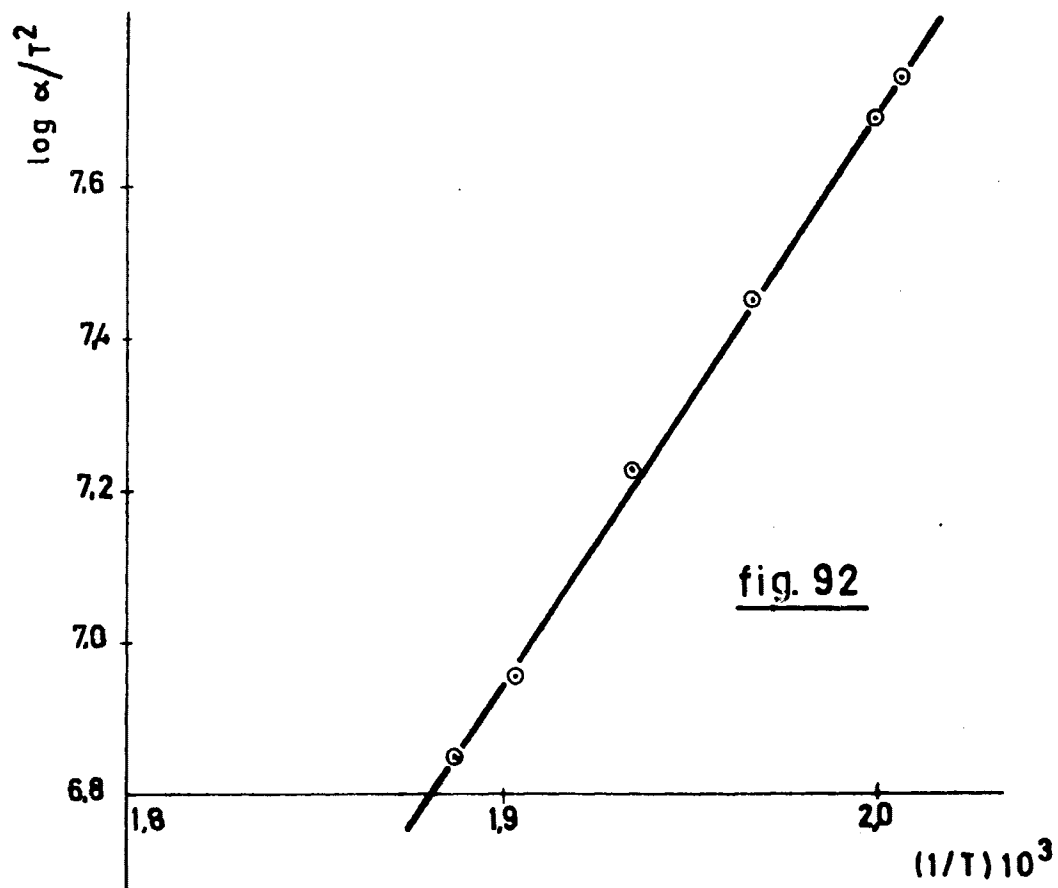


fig. 92

Evaluación de E y n en el Polímero D. Atmósfera de  $O_2$ .  
Flujo de 0 cc/min. 1º Peldaño

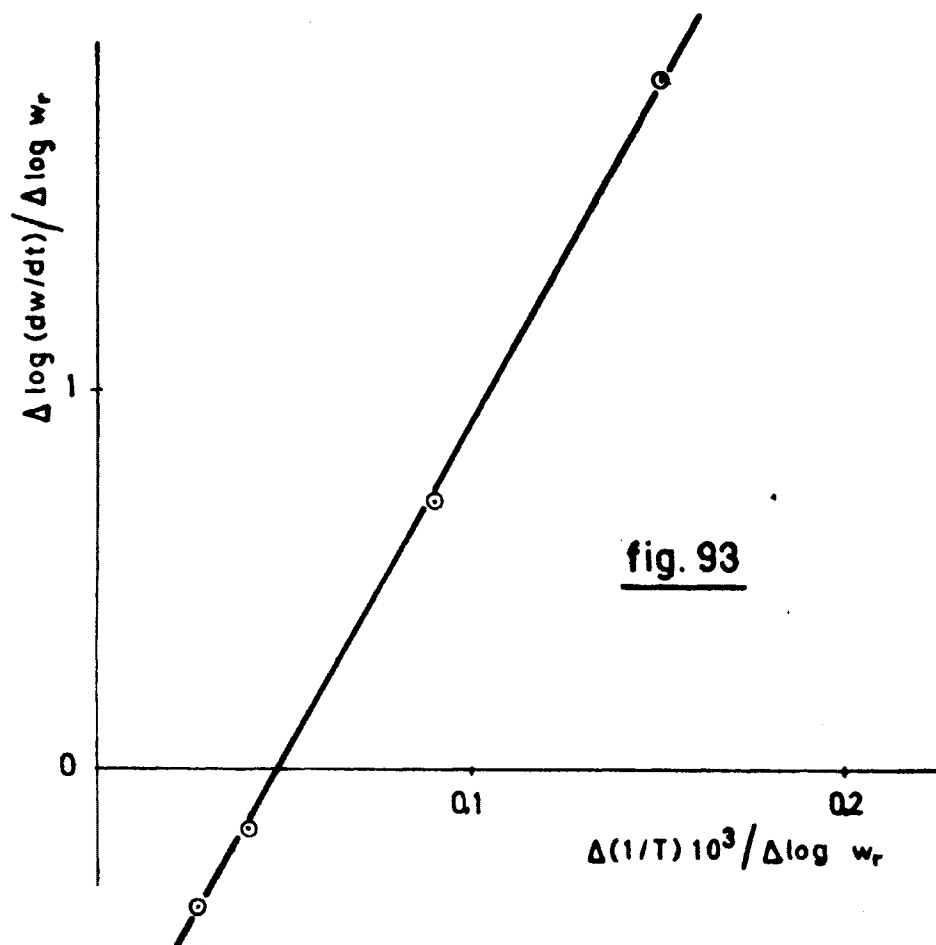


fig. 93

Evaluación de Eyn en el Polimero D. Atmósfera de  $O_2$ .  
Flujo de 0 cc/min. 3º Peldaño

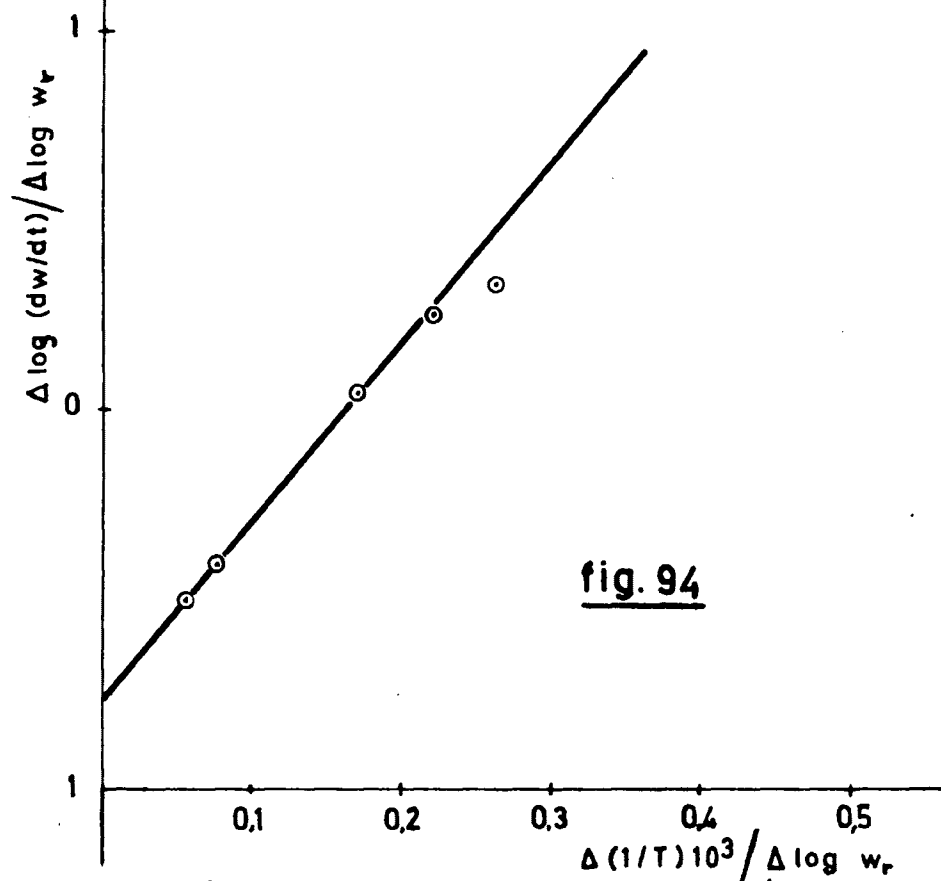


fig. 94

Evaluación de Eyn en el Polimero D. Atmósfera de  $O_2$ .  
Flujo de 60 cc/min. 3º Peldaño

## 5.5.- POLIMERO E

Se ha realizado el estudio termogravimétrico de la degradación del Polímero E en atmósferas de aire, nitrógeno, anhídrido carbónico y oxígeno a distintos -- flujos y distintas velocidades de calentamiento. Así -- mismo se han calculado las constantes cinéticas de la -- reacción de degradación en cada caso.

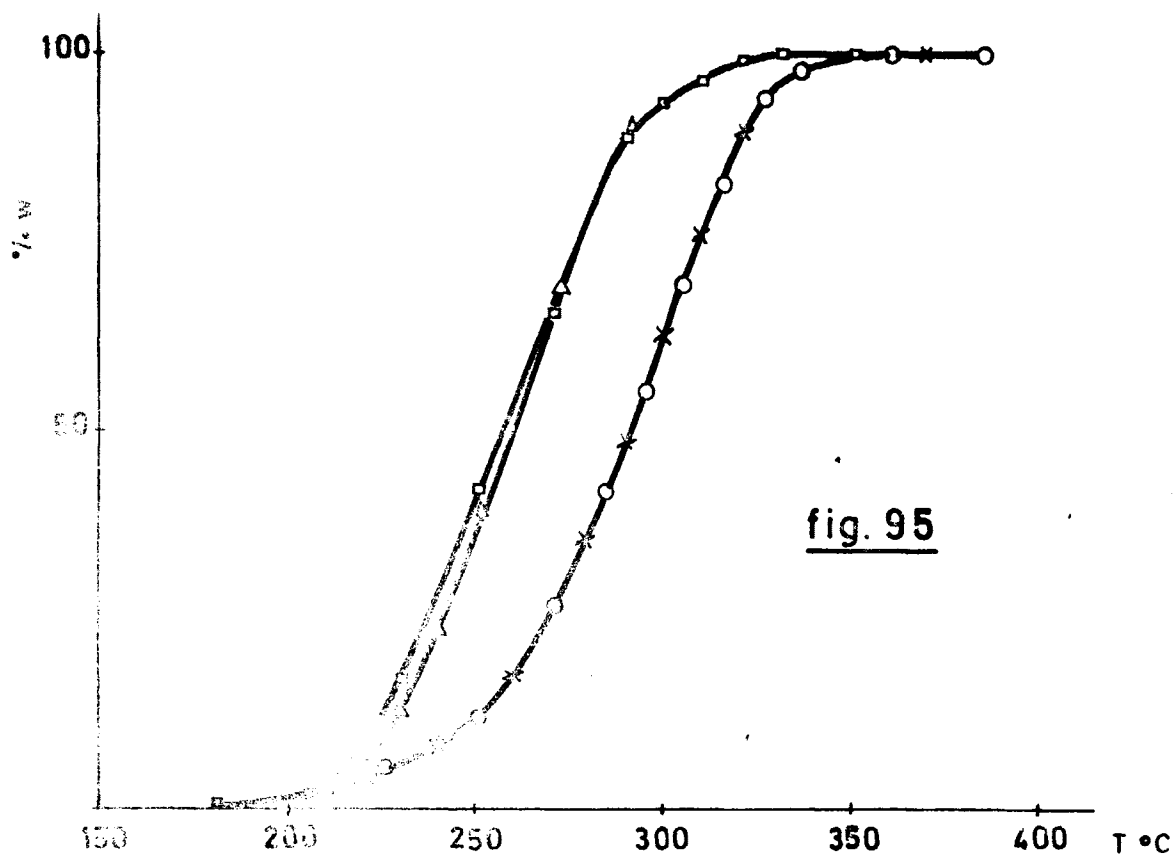
### 5.5.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.

Peso de muestra.....	200 mgs.
Velocidad de calentamiento....	$4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$
Velocidad del diagrama.....	12 "/h.
Flujo de gas.....	0 cc/min.
Atmósfera de aire.....	( $\Delta$ )
"            N <sub>2</sub> .....	( o )
"            CO <sub>2</sub> .....	( x )
"            O <sub>2</sub> .....	( ■ )

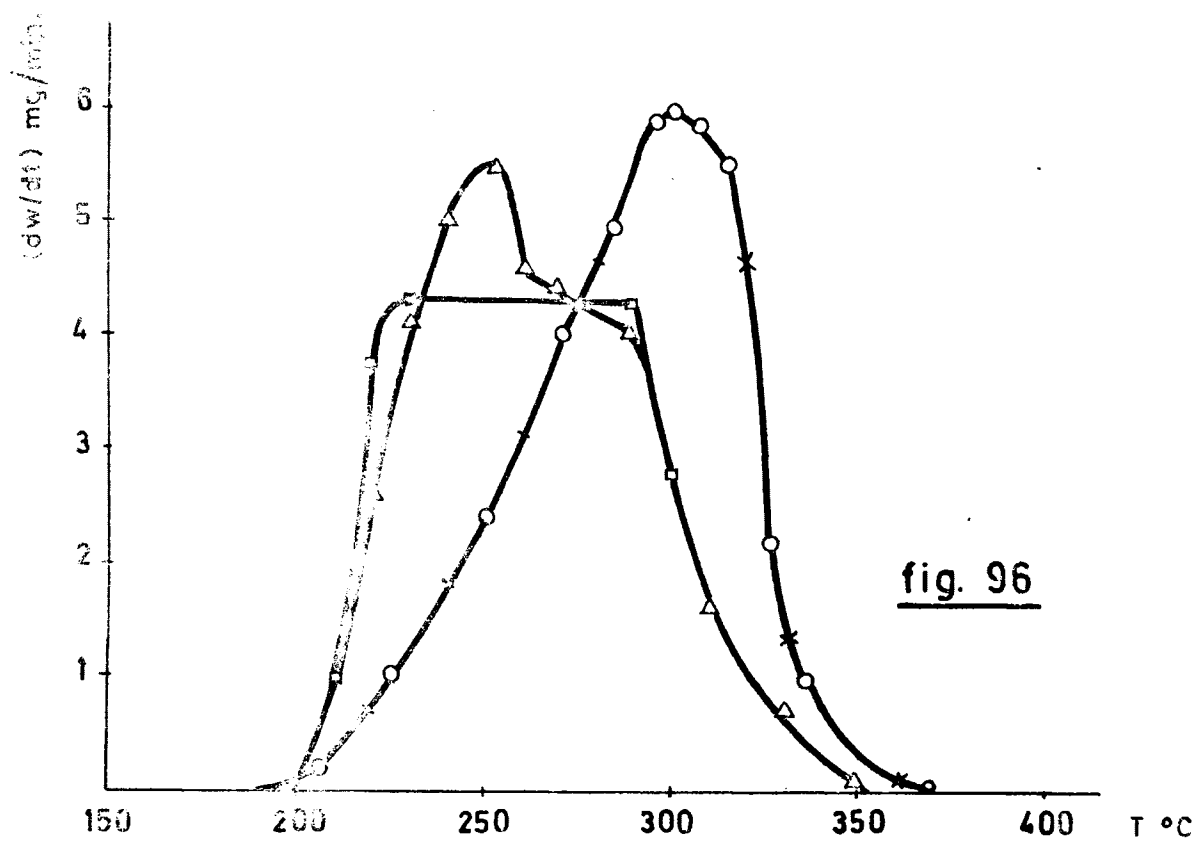
Los resultados obtenidos se han representado en las figuras 95 (T.G.) y 96 (T.G.D.).

De los resultados obtenidos se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- 1º La degradación en atmósferas de nitrógeno y de anhídrido carbónico resultan sensiblemente iguales. En -- ambos casos la temperatura de comienzo de degradación se situa en el intervalo 200-210°C. La velocidad de degradación crece hasta alcanzar un máximo de 6 mgs./min. a la temperatura de 300°C.
- 2º La degradación en ambiente de oxígeno, aunque comien



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero E.  
Curva T.G.



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero E.  
Curva T.G.D.

za a una temperatura análoga a la obtenida para anhídrido carbónico o nitrógeno, su velocidad de degradación aumenta rápidamente alcanzando un máximo a la temperatura de 230°C, valor que permanece constante hasta 290°C.

- 3ª La degradación en atmósfera de aire resulta intermedia entre la degradación en atmósfera de nitrógeno - de anhídrido carbónico y la degradación en oxígeno, siendo mas parecida a esta última que a aquéllas. El máximo en la velocidad de degradación se situa a 250°C con un valor de 5.5 mgs./min.; después dicho valor decrece lentamente presentando un peldaño entre las temperaturas de 260 y 290°C en el cual la velocidad de degradación media es sensiblemente igual a la obtenida en atmósfera de oxígeno (Fig. 96).

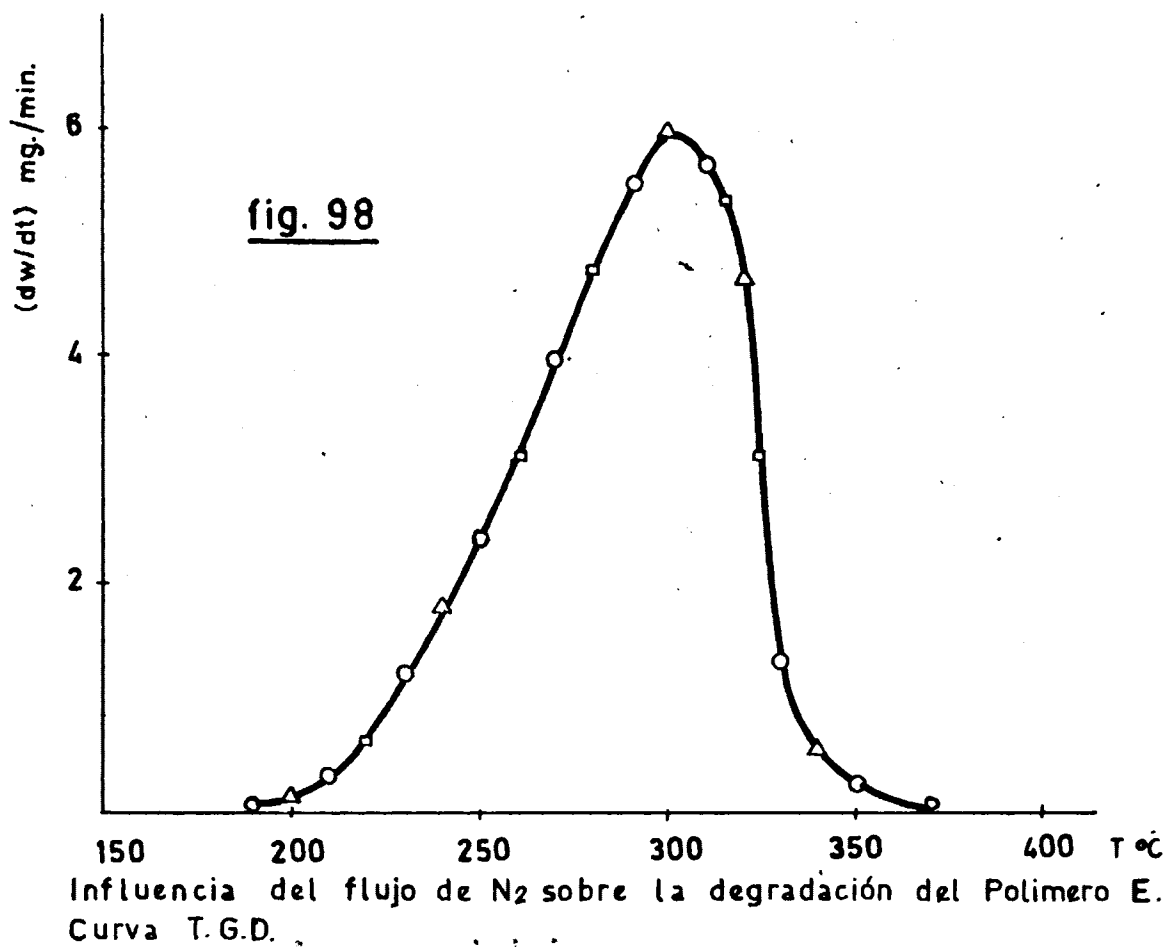
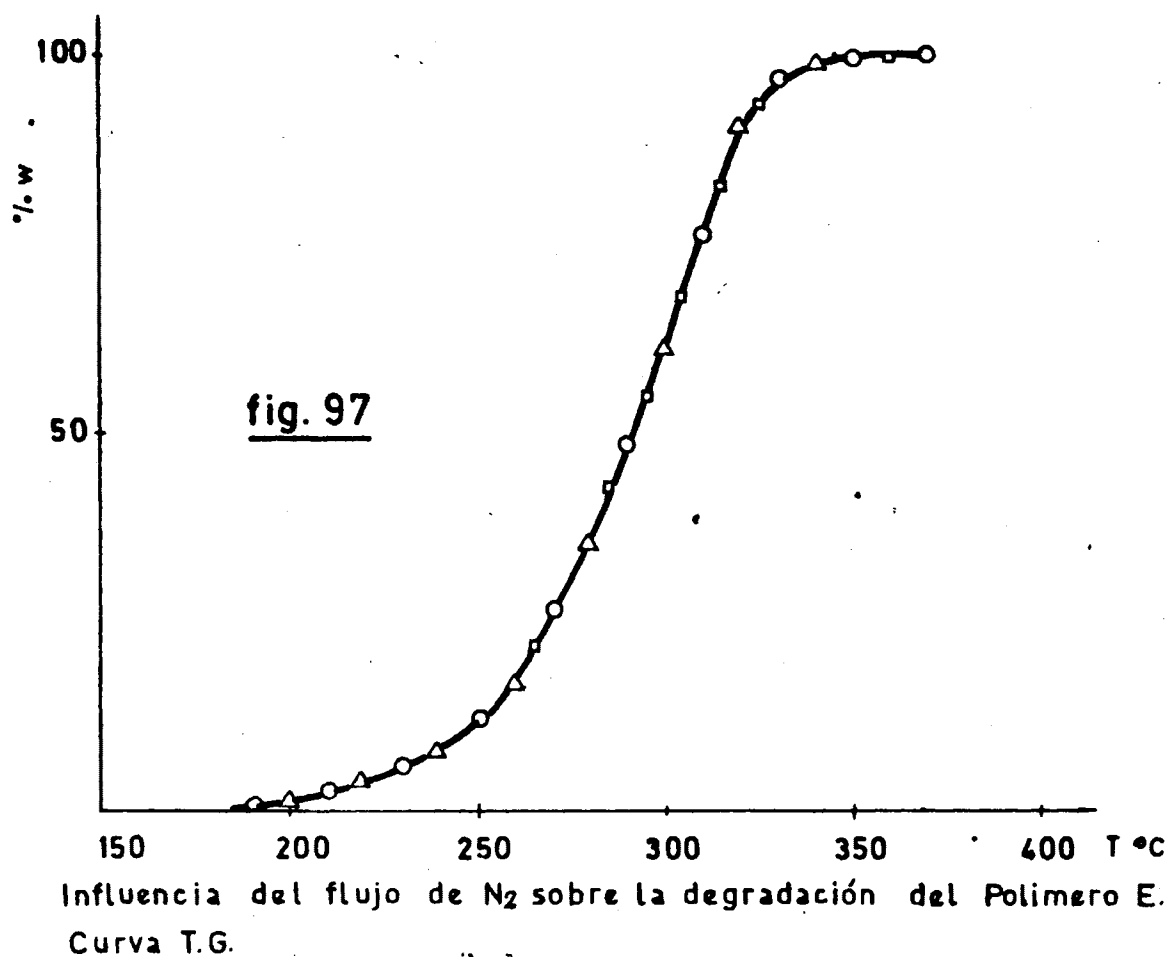
#### 5.5.2.- Influencia del flujo de gas ambiente.

##### Atmósfera de Nitrógeno

Peso de muestra.....	198 mgs.
Velocidad de calentamiento....	$4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$
Velocidad del diagrama.....	12 "/h.
Flujo de 0 cc/min.....	( $\Delta$ )
" 120 "	..... ( o )
" 600 "	..... ( $\square$ )

Los resultados obtenidos se han representado en las figuras 97 y 98 para las curvas T.G. y T.G.D. respectivamente, observándose una influencia nula del flujo sobre la degradación térmica del Polímero.





Atmósfera de Anhídrido Carbónico.

Peso de muestra..... 200 mgs.  
Velocidad de calentamiento....  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$   
Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
Flujo de 0 cc/min..... (  $\Delta$  )  
" 60 " ..... (  $\circ$  )  
" 600 " ..... (  $\square$  )

Al igual que en ambiente de nitrógeno la varia  
ción del flujo de anhídrido carbónico no ejerce influen-  
cia sobre la degradación del Polímero.

Atmósfera de Oxígeno.

Peso de muestra..... 200 mgs.  
Velocidad de calentamiento....  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$   
Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
Flujo de 0 cc /min..... (  $\circ$  )  
" 100 " ..... (  $\Delta$  )  
" 600 " ..... (  $\square$  )

Los resultados obtenidos se han representado  
en las figuras 99(T.G.) y 100 (T.G.D.).

Teniendo en cuenta estos resultados se pueden  
deducir las siguientes conclusiones:

- 1º El comienzo de la degradación es independiente del -  
flujo de gas y se situa en el intervalo 200-210°C.
- 2º La influencia del flujo sobre la degradación es peque-  
ña y solo se observa un ligero aumento de la veloci-  
dad de degradación al aumentar el flujo. Así por ejem-  
plo aquélla pasa de 5.3 mgs./min., a flujo nulo a --  
5.5 mgs./min., a 60 cc/min., a partir de dicho valor

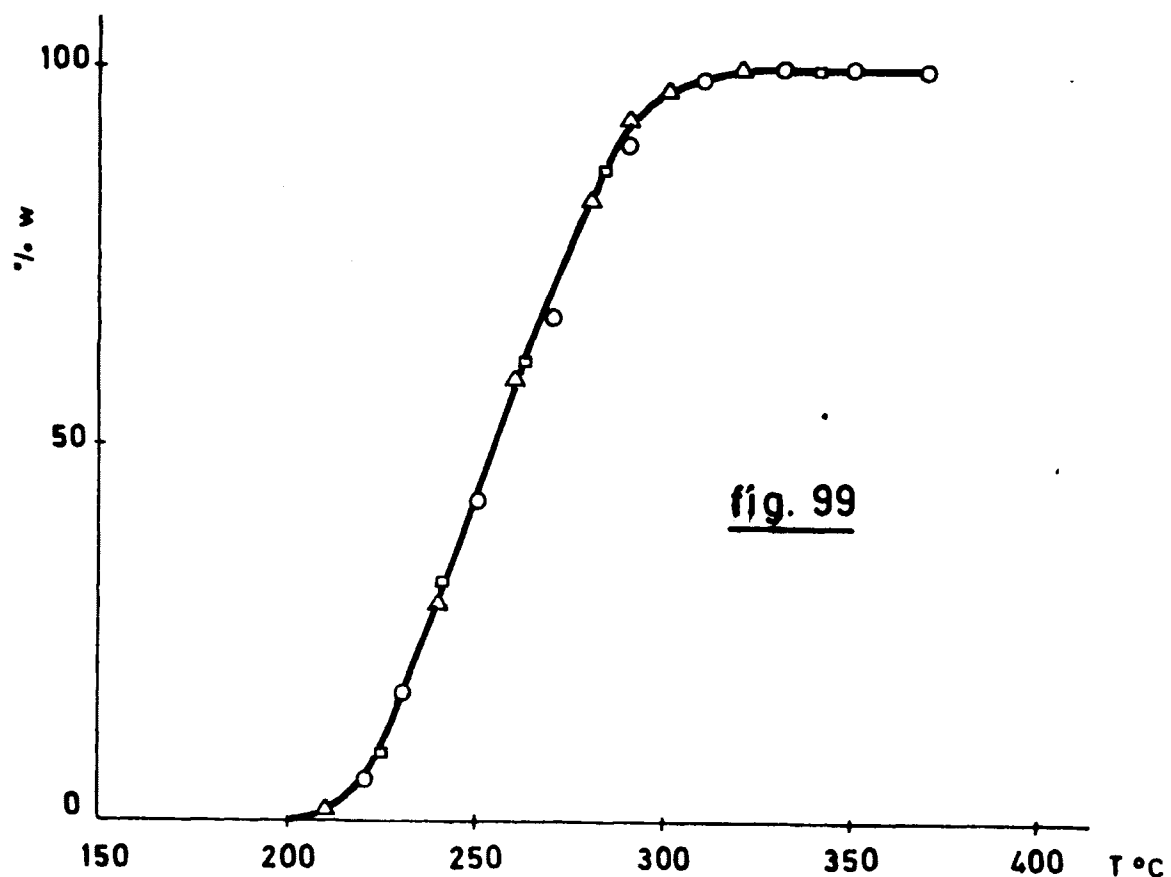


fig. 99

Influencia del flujo de O<sub>2</sub> sobre la degradación del Polímero E.  
Curva T.G.

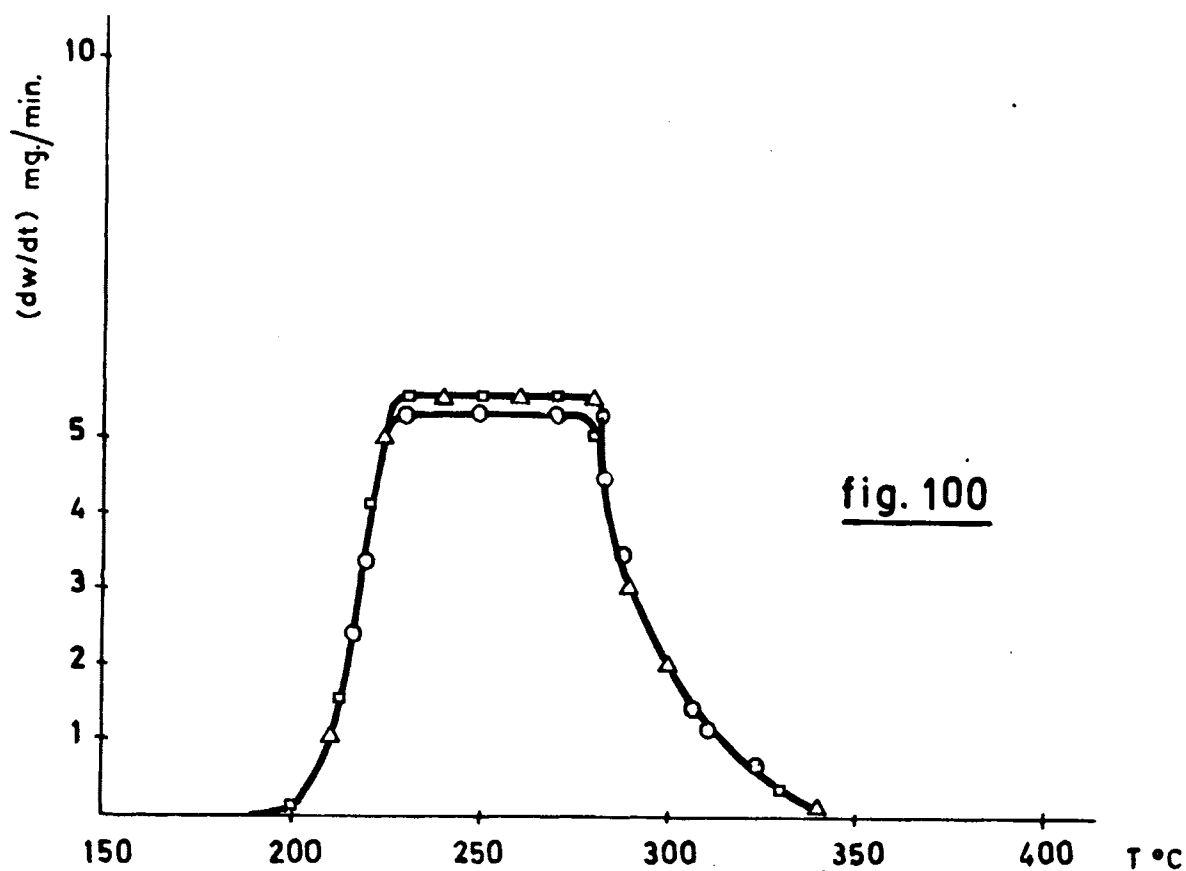


fig. 100

Influencia del flujo de O<sub>2</sub> sobre la degradación del Polímero E.  
Curva T.G.D.

el flujo no ejerce influencia sobre la velocidad de degradación (Fig. 99).

- 3º Para cualquier flujo, la degradación en atmósfera — de oxígeno es uniforme entre aproximadamente el 5% y el 90-95%, es decir, que entre dichos porcentajes la velocidad de degradación es constante para cada flujo (Fig. 100).

### 5.5.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

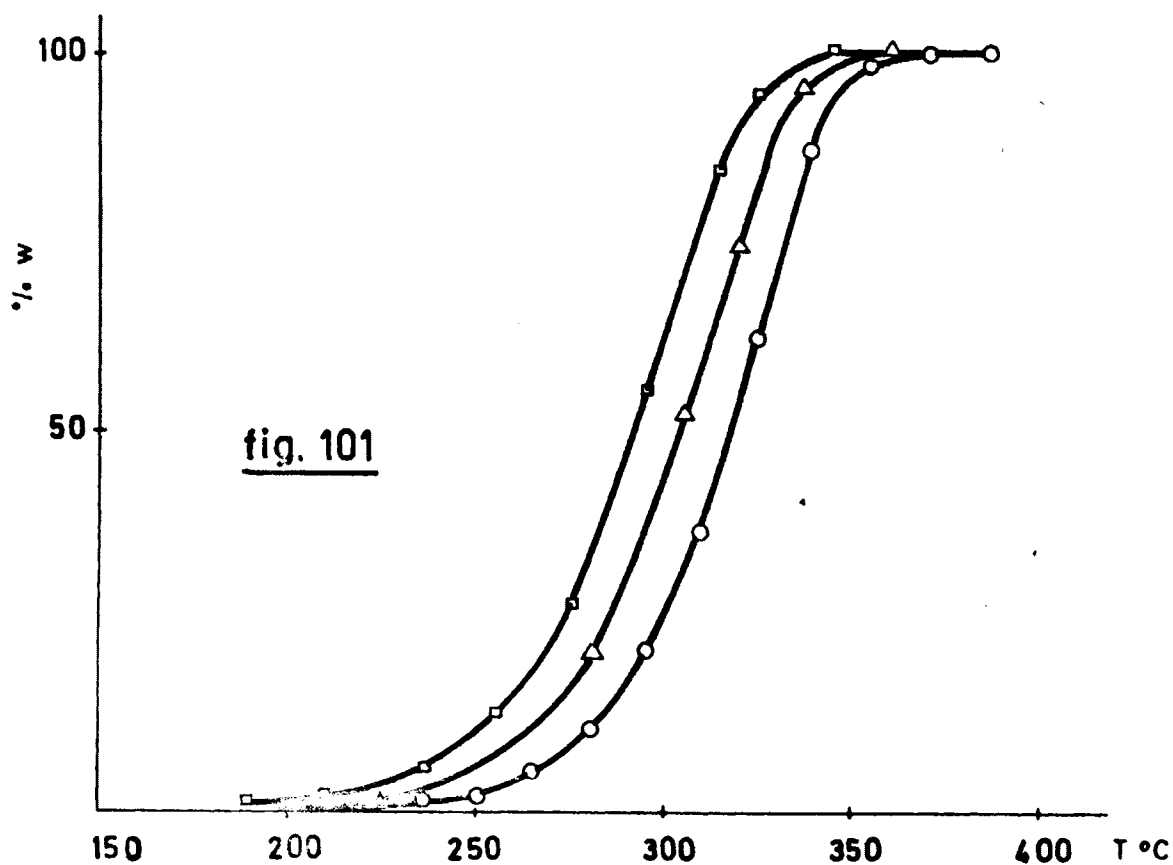
Peso de muestra.....	200 mgs.
Gas ambiente.....	N <sub>2</sub>
Flujo de gas ambiente.....	0 cc/min.
Velocidad de calentamiento....	6 $\pm$ 0.5°C/min(○)
"	" .... 4 $\pm$ 0.5°C/min(△)
"	" .... 3 $\pm$ 0.5°C/min(□)

Los resultados obtenidos se han representado en las figuras 101(T.G.) y 102 (T.G.D.).

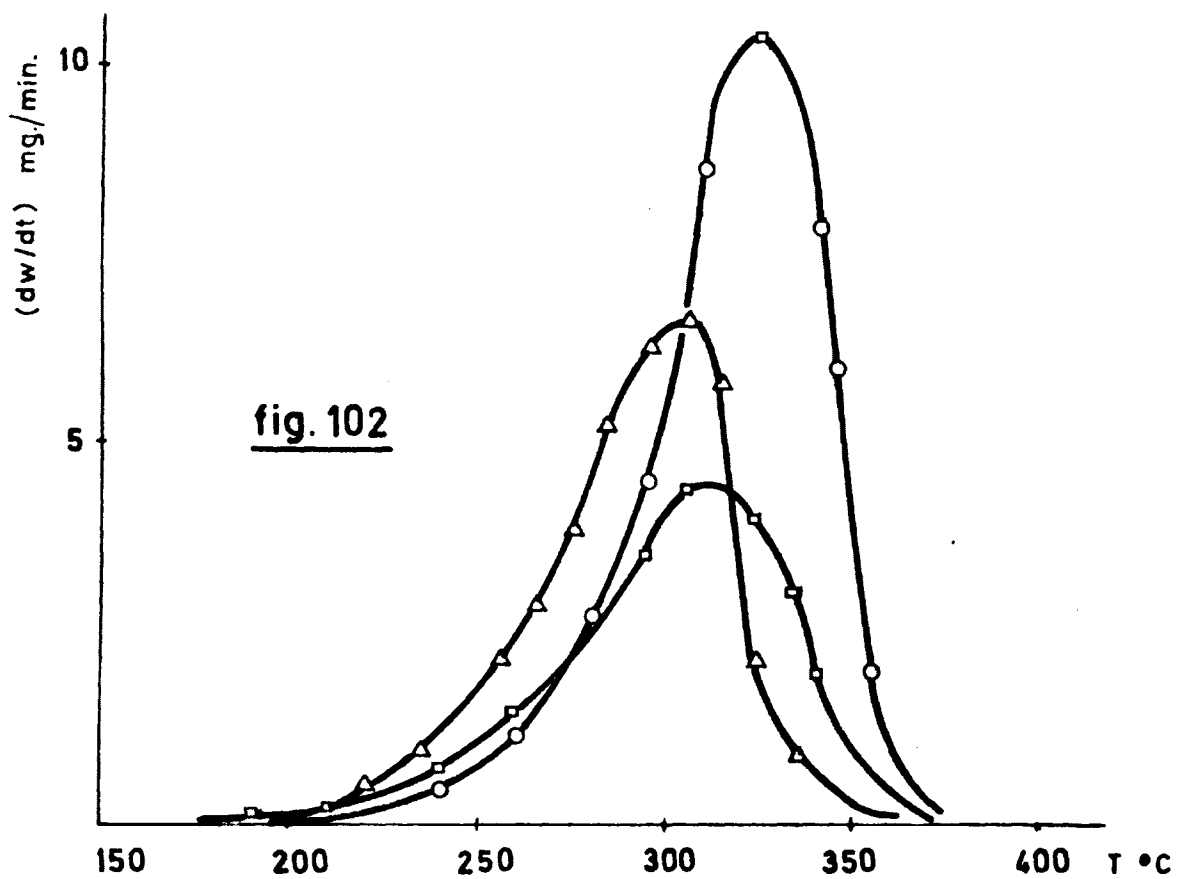
Pueden deducirse las siguientes conclusiones:

- 1º La degradación comienza a una temperatura tanto mayor cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento, aunque las curvas de degradación son sensiblemente paralelas.
- 2º La influencia de la velocidad de calentamiento sobre la termodegradación se observa mejor en las curvas termogravimétricas derivadas. Así, en la figura 102 se observan los máximos y las temperaturas correspondientes, que son:

	$(dw/dt)_m$	T
Vel. cal. 6 $\pm$ 0.5°C/min.	10.6 mgs./min.	320°C



Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación del Polímero E. Curva T.G.



Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación del Polímero E. Curva T.G.D

	$(dw/dt)_m$	T
Vel. cal. $4 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min.}$	6.5 mgs/min.	305°C
" " $3 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min.}$	4.5 "	305°C

#### 5.5.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

Tomando como base los datos termogravimétricos se han calculado las constantes cinéticas de la degradación del Polímero E en atmósferas de nitrógeno, anhídrido carbónico y oxígeno a flujos y a velocidades variables.

##### Atmósfera de nitrógeno.

Se utilizan termogramas obtenidos en atmósferas de nitrógeno a flujos variables y a las velocidades de calentamiento, 6; 4 y  $3 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min.}$  A partir de los datos termogravimétricos se consiguieron los valores representados en las TABLAS 31, 32 y 33 respectivamente, para cada velocidad de calentamiento. Los valores de  $-\Delta \log (dw/dt) / \Delta \log w_r$  y  $\Delta(1/T) 10^3 / \Delta \log w_r$  de cada TABLA se han representado de manera sucesiva en las figuras 103, 104 y 105. Dichos valores definen sendas líneas rectas cuyas pendientes y ordenadas en el origen son:

<u>TABLA</u>	<u>Pendiente</u>	<u>Ordenada O.</u>
31	$-5.9 \cdot 10^3$	0.95
32	$-5.4 \cdot 10^3$	1.05
33	$-5.4 \cdot 10^3$	1.00

A partir de estos valores se determinan las Energías de Activación y los Ordenes de la Reacción en cada caso que resultan ser de 27.0; 25.7 y 24.8 Kcal/mol y 0.95; 1.05 y 1 seriadamente.

Tomando la media aritmética de los resultados obtenidos puede considerarse que la Energía de Activación y el Orden de la Reacción de la degradación del Polímero E en atmósfera de nitrógeno son:  $E = 26.0 \text{ Kcal/mol}$  y  $n = 1.00$  respectivamente. Dichos valores no son influenciados por la variación del flujo de gas ambiente.

Los valores de las TABLAS 31, 32 y 33 correspondientes a porcentajes de degradación inferiores al 15% se apartan del comportamiento general. Dichos valores definen una recta de pendiente  $m = -4.55 \cdot 10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0$ , que corresponden respectivamente a una Energía de Activación de 21 Kcal/mol y a un Orden de Reacción de 0 (Fig. 106).

Por otra parte y para estos primeros valores se calculó la Energía de Activación aplicando la ecuación de Coats. Los valores de  $\log \alpha / T^2$  y  $1/T \cdot 10^3$  están representados en la TABLA 34. Dichos valores definen una recta de pendiente  $m = -4.6 \cdot 10^3$  y que corresponde a una Energía de Activación de  $21.3 \text{ Kcal/mol}$  (Fig. 107)

#### Atmósfera de Anhídrido Carbónico.

Los resultados que se han obtenido en ambientes de anhídrido carbónico y a flujos variables son los mismos que los obtenidos en atmósfera de nitrógeno, por tanto el mecanismo de la cinética de degradación en atmósferas de nitrógeno y anhídrido carbónico es análogo, lo cual ya había sido establecido al comparar los datos

TABLA 31

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero E en atmosfera de Nitrógeno

Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 6 cc/min. 2ª Peldañe ( $0.15 < \alpha < 1.00$ )

T°C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	dw/dt	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r}$
220.0	2.0277		99.2	1.9965		0.2	- 0.6990			
		0.1695			0.0290			- 0.9112	- 31.50	5.8
235.0	1.9679		98.3	1.9926		0.5	- 0.3010			
		0.1297			0.0251			- 0.5132	- 20.50	5.3
250.0	1.9115		96.2	1.9832		0.9	- 0.0458			
		0.0533			0.0157			- 0.2580	- 16.60	3.4
265.0	1.8582		92.9	1.9675		1.6	0.2122			
		- 0.0504			- 0.0230			0.2110	- 9.20	2.2
280.0	1.8078		88.0	1.9454		2.6	0.4232			
		- 0.0981			- 0.0700			0.4410	- 6.30	1.4
295.0	1.7601		79.0	1.8975		4.5	0.6532			
		- 0.1434			- 0.1682			0.7223	- 4.30	0.8
310.0	1.7143		63.0	1.7993		8.6	0.9345			
		- 0.1864			- 0.3935			0.8131	- 2.07	0.4
325.0	1.6718		37.5	1.5740		10.6	1.0253			
		- 0.2273			- 0.8536			0.6799	- 0.79	0.2
340.0	1.6309		13.0	1.1139		7.8	0.8921			
		- 0.2663			- 1.7914			0.0711	- 0.04	0.1
355.0	1.5919		1.5	0.1761		1.9	0.2833			



TABLA 32

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero E en atmósfera de Nitrógeno.

Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas  $Q$  cc/min. 2º Peldano ( $0.15 \leq \alpha \leq 1.00$ )

T°C	$(1/T)10^3$ °K	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	log $w_r$	$\Delta \log w_r$	dw/dt	log(dw/dt)	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r}$
235.0	1.9679		94.7	1.9763		1.0	0.0000			
		- 0.0745			0.0338			0.3711	- 11.00	2.2
255.0	1.8934		87.6	1.9425		2.3	0.3711			
		- 0.1097			0.0657			0.4624	- 7.00	1.6
265.0	1.8582		81.4	1.9106		2.9	0.4624			
		- 0.1426			0.1130			0.5911	- 5.20	1.2
275.0	1.8243		73.0	1.8633		3.9	0.5911			
		- 0.1763			0.2129			0.7482	- 3.50	0.7
285.0	1.7916		58.0	1.7634		5.6	0.7482			
		- 0.2078			0.3231			0.7634	- 2.40	0.6
295.0	1.7601		45.0	1.6532		5.8	0.7634			
		- 0.2383			0.5992			0.7634	- 1.28	0.3
305.0	1.7296		30.0	1.4771		5.8	0.7634			
		- 0.2677			0.7588			0.7559	- 0.97	0.3
315.0	1.7002		16.5	1.2175		5.7	0.7559			
		- 0.2961			1.1981			0.3424	- 0.29	0.2
325.0	1.6718		6.0	0.7782		2.2	0.3424			
		- 0.3236			1.6753			- 0.0458	0.23	0.1
335.0	1.6443		1.0	0.0000		0.9	- 0.0459			

TABLA 33

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero E en atmosfera de Nitrógeno.

Velocidad de calentamiento  $3 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min. 2º Peldaño ( $0.15 < \alpha < 1.00$ )

T°C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% w <sub>r</sub>	log w <sub>r</sub>	$\Delta \log w_r$	dw/dt	log(dw/dt)	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r}$
220.0	2.0277		99.5	1.9978		0.2	- 0.6990			
		0.1162			0.0293			- 0.6532	- 22.40	3.990
235.0	1.9679		97.8	1.9903		0.5	- 0.3010			
		0.0564			0.0218			- 0.2552	- 11.75	2.580
250.0	1.9115		93.0	1.9685		0.9	- 0.0458			
		- 0.0533			- 0.0290			0.2499	- 8.60	1.840
265.0	1.8582		87.0	1.9395		1.6	0.2041			
		- 0.1037			- 0.0764			0.4437	- 5.80	1.350
280.0	1.8078		78.0	1.8921		2.5	0.3979			
		- 0.1514			- 0.1692			0.5899	- 3.50	0.890
295.0	1.7601		63.0	1.7993		3.5	0.5441			
		- 0.1744			- 0.2361			0.6479	- 2.75	0.730
302.5	1.7371		54.0	1.7324		4.0	0.6021			
		- 0.1967			- 0.3300			0.6893	- 2.10	0.590
310.0	1.7148		43.5	1.6385		4.4	0.6435			
		- 0.2185			- 0.4634			0.6793	- 1.48	0.470
317.5	1.6930		32.0	1.5051		4.3	0.6335			
		- 0.2397			- 0.6361			0.6479	- 1.01	0.370
325.0	1.6718		21.5	1.3324		4.0	0.6021			
		- 0.2604			- 0.9078			0.5374	- 0.59	0.290
332.5	1.6511		11.5	1.06077		3.1	0.4914			

TABLA 34

Evaluación de la Energía de Activación de la Degradación del Polímero E en atmósfera de Oxígeno.  
Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Flujo de gas  $\underline{0}$  cc/min. 1º Peldaño ( $0.00 < \alpha < 0.100$ )

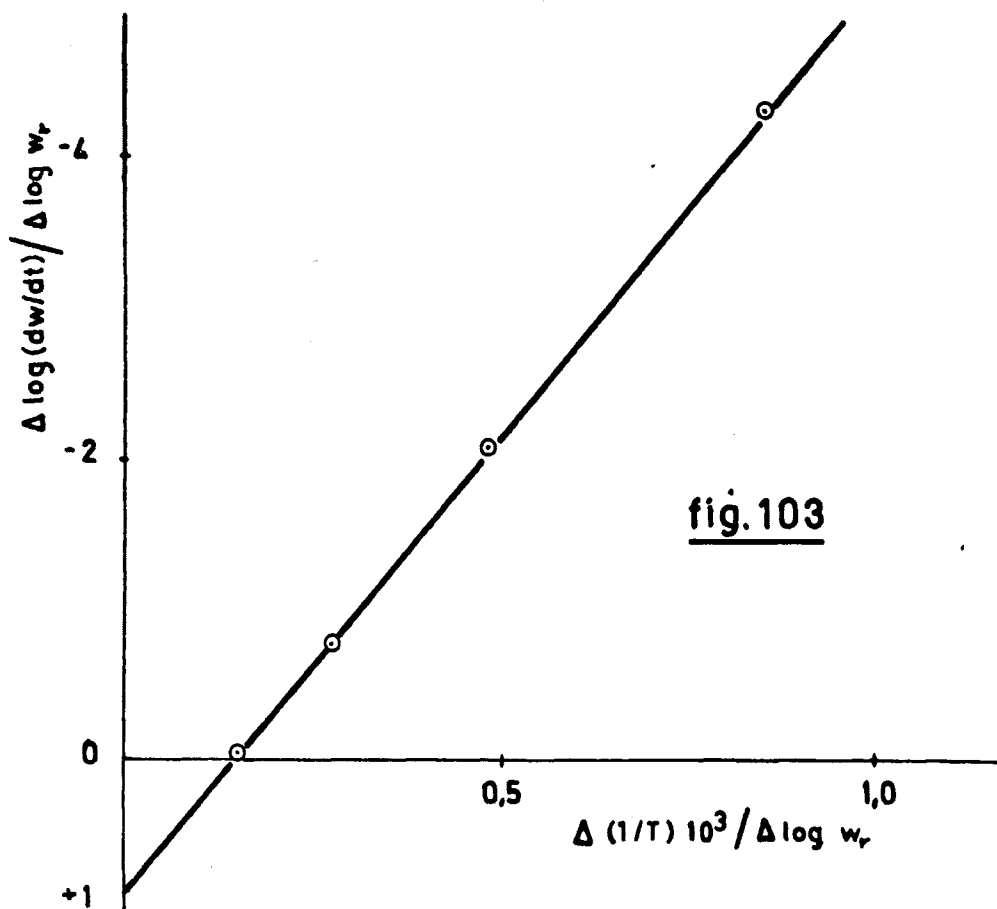
$T^\circ\text{C}$	$(1/T)10^3 \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$	$T^2 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{K}$	$\alpha \cdot 10^3$	$(\alpha/T^2)10^{-8}$	$\log(\alpha/T^2) \cdot 10^{-8}$
205.0	2.0913	2.28	2.6	1.14	- 7.9431
220.0	2.0277	2.43	7.0	2.90	- 7.5376
235.0	1.9674	2.61	17.0	6.50	- 7.1871
250.0	1.9115	2.74	38.0	13.60	- 6.8665
265.0	1.8582	2.88	71.0	24.50	- 6.6108
272.5	1.8320	2.97	87.0	29.40	- 6.5317

TABLA 35

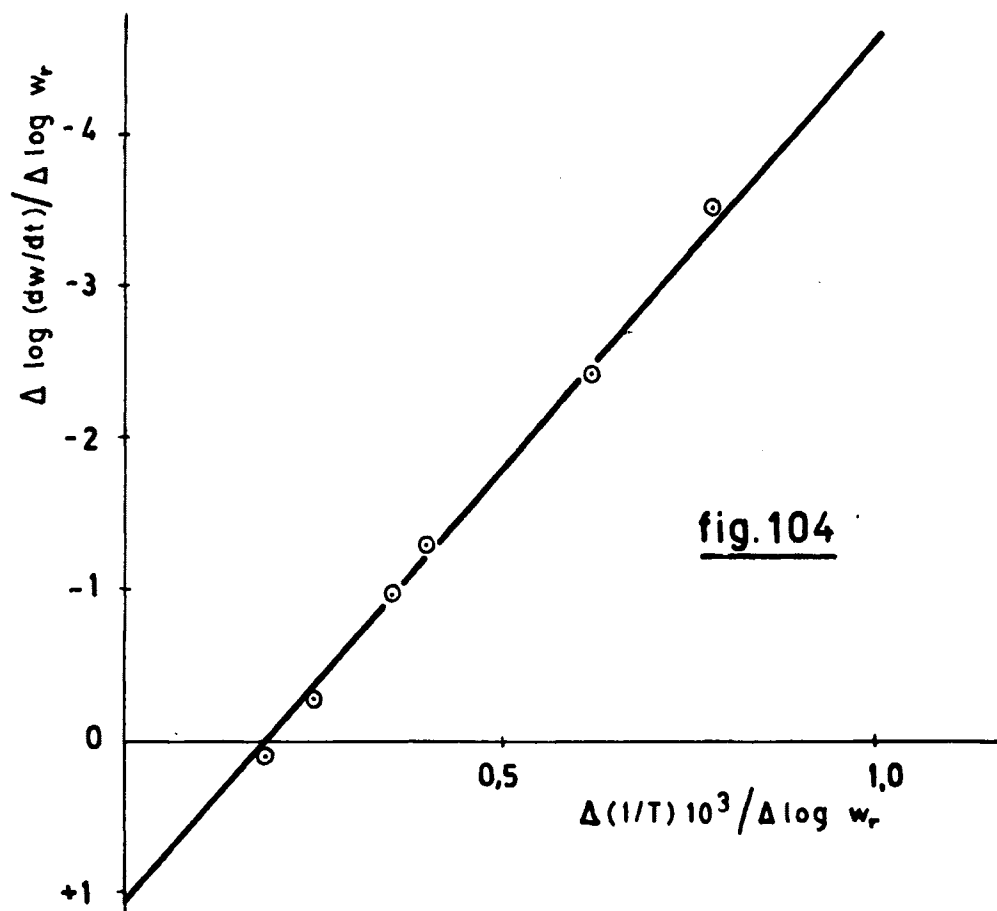
Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero E en atmósfera de Oxígeno.

Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas Q cc/min. 1º Peldaño ( $0.00 < \alpha < 0.07$ )

T °C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$T^2 \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$	$\alpha \cdot 10^3$	$(\alpha/T^2)10^{-8}$	$\log(\alpha/T^2)10^{-8}$
200.0	2.1134	2.24	5.0	2.23	- 7.6421
210.0	2.0697	2.33	20.0	8.60	- 7.0755
215.0	2.0485	2.38	35.0	14.60	- 6.8356
220.0	2.0277	2.44	65.0	26.70	- 6.5735
225.0	2.0074	2.49	110.0	44.20	- 6.2596



Evaluación de E y n en el Polímero E. Atmósfera de N<sub>2</sub>  
Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Evaluación de E y n en el Polímero E. Atmósfera de N<sub>2</sub>  
Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

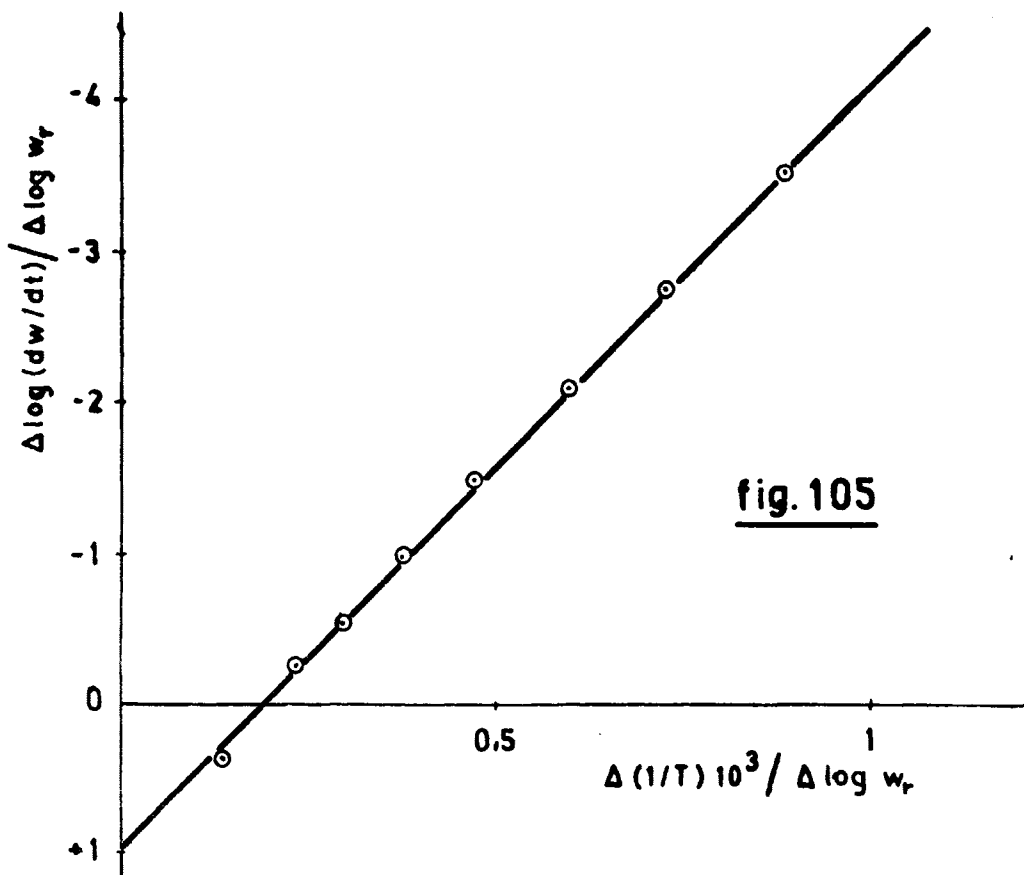


fig. 105

Evaluación de E y n en el Polímero E. Atmósfera de N<sub>2</sub>  
Velocidad de calentamiento  $3 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$

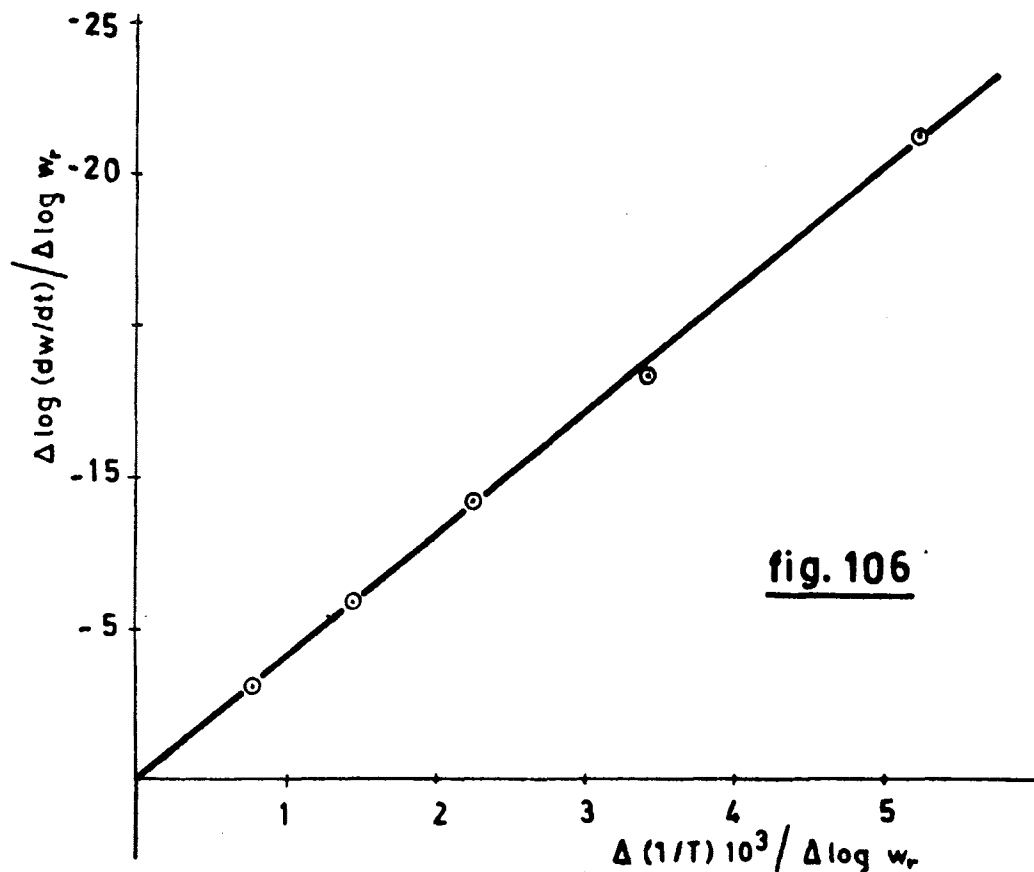
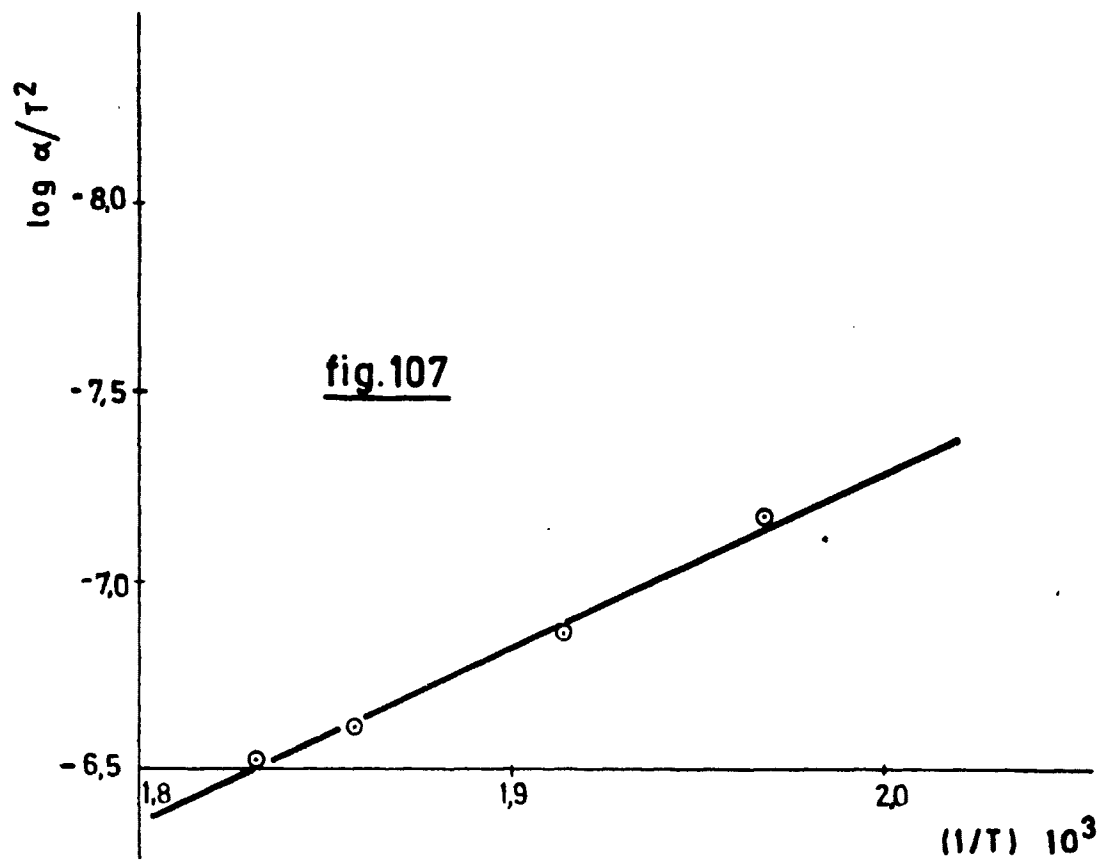


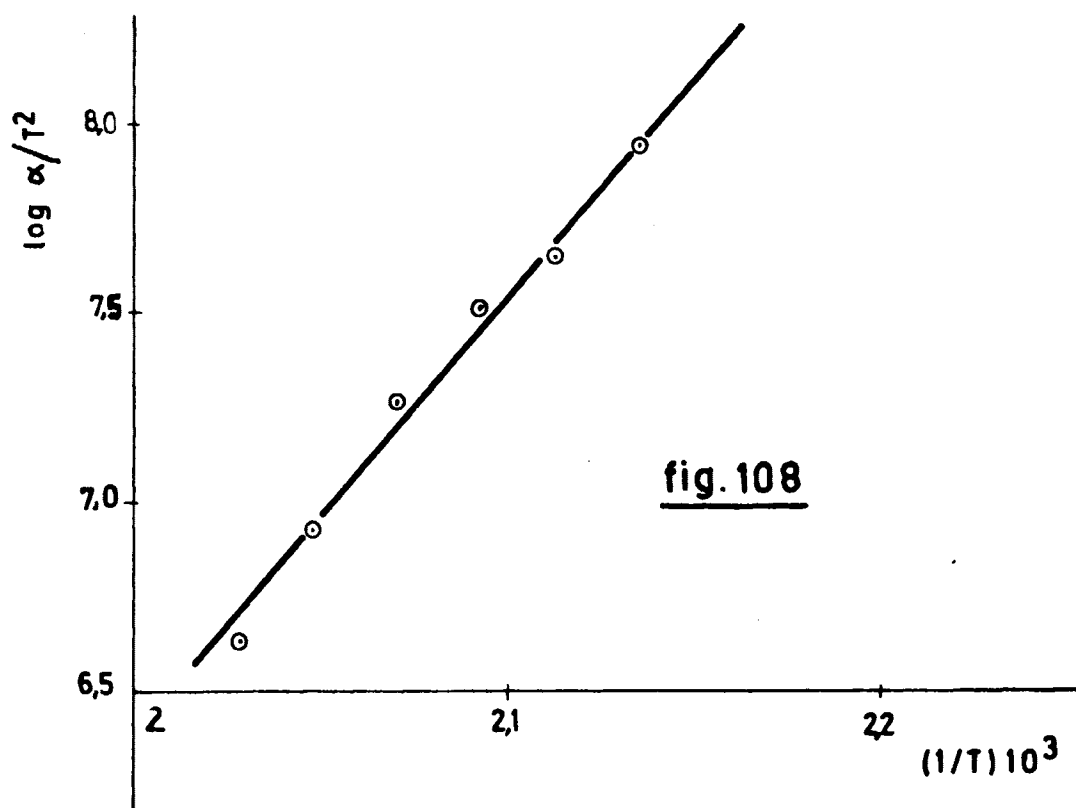
fig. 106

Evaluación de E y n en el Polímero E. Atmósfera de N<sub>2</sub>  
19 Peldaño ( método de Freeman )



Evaluación de E y n en el Polímero E. Atmósfera de N<sub>2</sub>

1º Peldaño ( método de Coats )



Evaluación de E y n en el Polímero E. Atmósfera de O<sub>2</sub>

1º Peldaño

termogravimétricos en dichos ambientes.

#### Atmósfera de Oxígeno.

Se ha estudiado la cinética de degradación del Polímero E en atmósfera de oxígeno a flujos variables. Los datos termogravimétricos obtenidos muestran que el flujo prácticamente no influye sobre la degradación del Polímero.

En dicha degradación podemos distinguir dos peldaños, uno inicial que corresponde a un porcentaje de degradación del 5-7% y un segundo peldaño que abarca desde el 5-7% de degradación hasta prácticamente el final de la misma y en el cual la velocidad de degradación permanece constante. Por lo tanto se pueden estimar los valores de la Energía de Activación y del Orden de la Reacción para este peldaño.

Para el primer peldaño se ha evaluado la Energía de Activación aplicando la ecuación de Coats. A partir de los datos termogravimétricos se obtuvo la TABLA 35. Los valores de  $\log \alpha / T^2$  se representan frente  $1/T$  (Fig. 108). Dichos valores definen una recta de pendiente  $m = -10.510^3$  que permite calcular la Energía de Activación de este primer peldaño y que resulta ser  $E = 48.5$  Kcal/mol.

#### 5.6.- POLIMERO F

Se ha realizado el estudio de la degradación



del Polímero F en ambientes de aire, nitrógeno, anhídrido carbónico y oxígeno a flujos variables y a velocidades de calentamiento distintas.

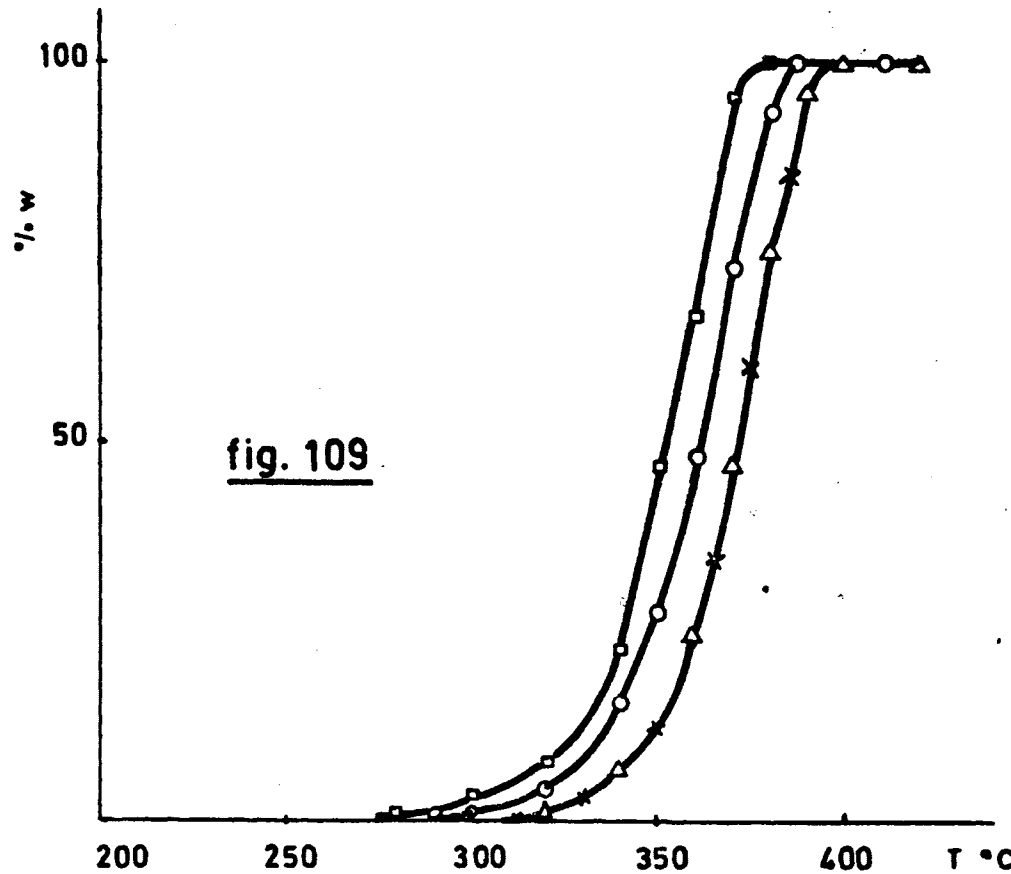
5.5.1.- Influencia del ambiente sobre la degradación.

Peso de muestra.....	200 mgs.
Velocidad de calentamiento....	$4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$
Velocidad del diagrama.....	12 "/h.
Flujo de gas.....	0 cc/min.
Atmósfera de aire.....	( o )
" N <sub>2</sub> .....	( Δ )
" O <sub>2</sub> .....	( □ )
" CO <sub>2</sub> .....	( x )

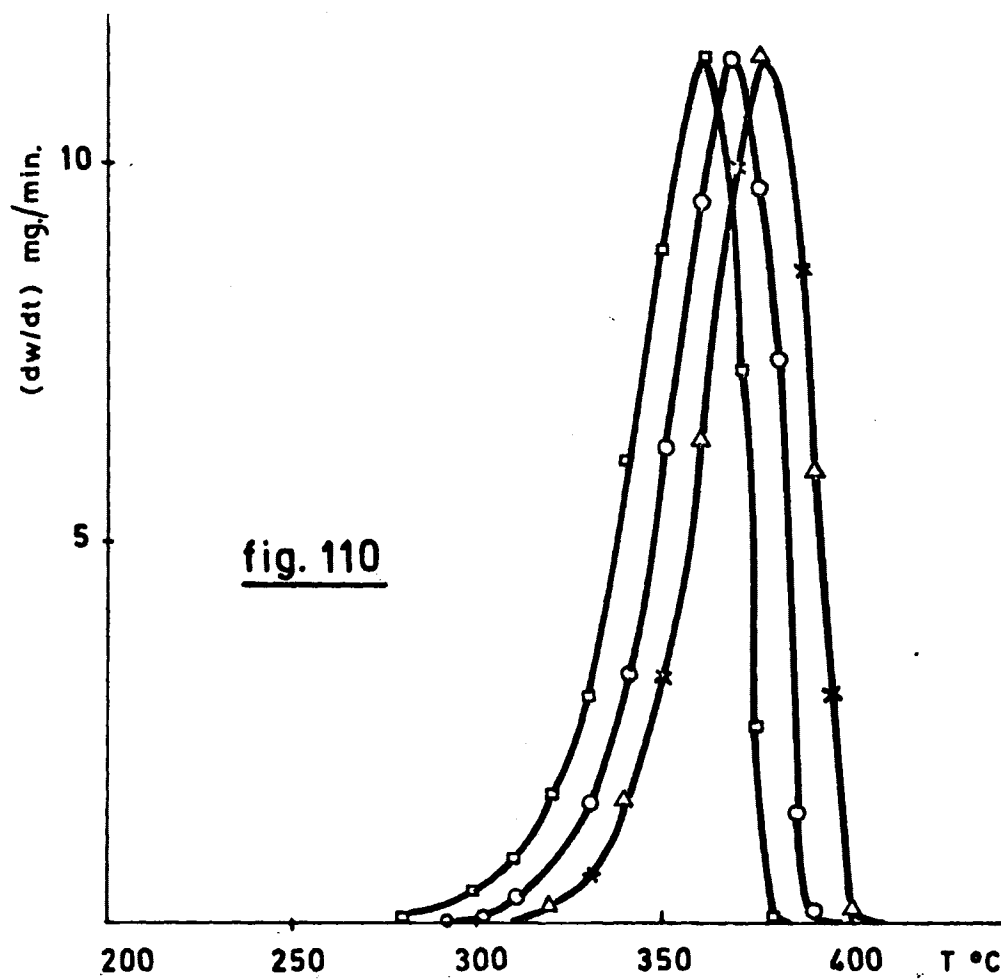
Los resultados obtenidos se representan en la figura 109 (T.G.) y en la figura 110 (T.G.D.).

De los resultados se deducen las siguientes conclusiones:

1º La degradación en atmósfera de O<sub>2</sub> comienza a una temperatura inferior que en atmósfera de aire y mucho menor aún que en atmósferas de nitrógeno o de anhídrido carbónico. Sin embargo las curvas de degradación son sensiblemente paralelas en todos los ambientes, lo que puede interpretarse como que el Polímero presenta un mecanismo de degradación muy similar para los ambientes estudiados. Las velocidades máximas de degradación aunque a distintas temperaturas, presentan valores muy parecidos: 11.4; 11.5 y 11.5 mgs/min. respectivamente para ambientes de oxígeno, aire y anhídrido carbónico a las temperaturas de 360, 365 -



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero F.  
Curva T.G. . . . .



Influencia del ambiente sobre la degradación del Polímero F.  
Curva T.G.D.

y 375°C.

- 2º La degradación en ambientes de nitrógeno y de anhídrido carbónico son iguales.
- 3º La degradación en atmósfera de aire es intermedia entre la degradación en atmósfera inerte y la degradación en atmósfera de oxígeno.

En resumen, puede decirse que los ambientes -- de aire o de oxígeno ejercen una influencia desfavorable sobre la estabilidad térmica de este Polímero.

#### 5.6.2.- Influencia del flujo de gas ambiente.

##### Atmósfera de Nitrógeno

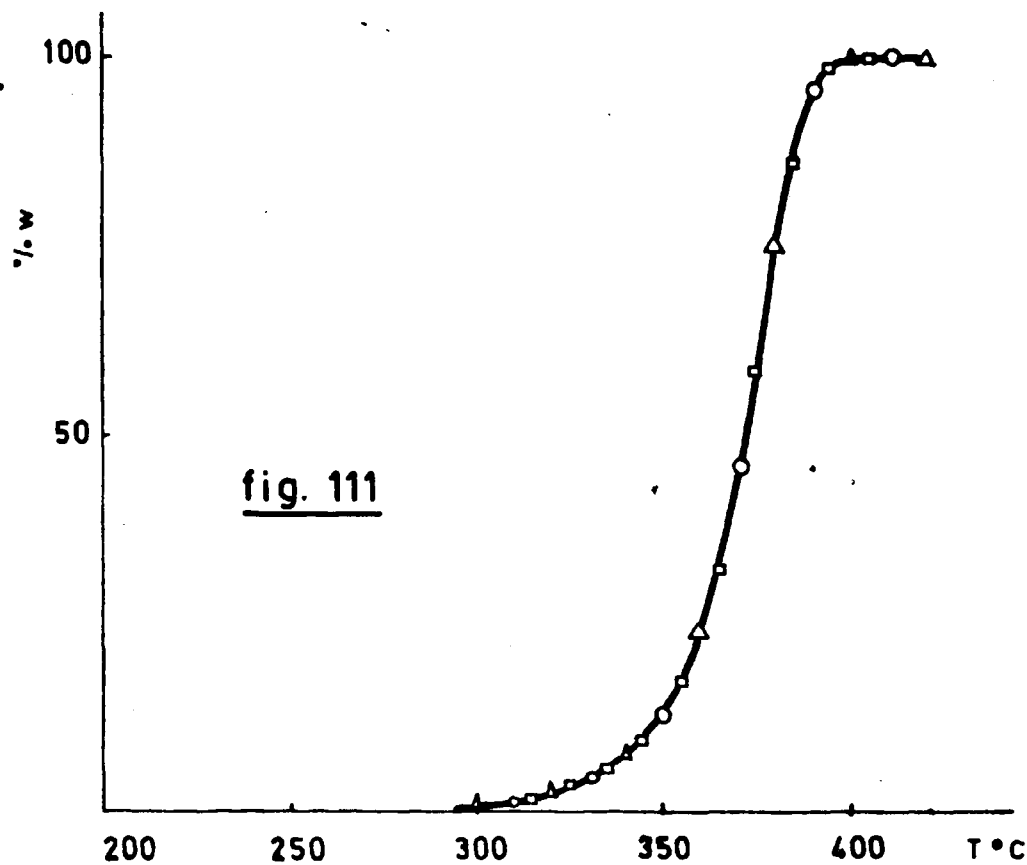
Peso de muestra..... 199 mgs.  
Velocidad de calentamiento....  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$   
Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
Flujo de 0 cc/min..... ( o )  
" 60 " ..... (  $\Delta$  )  
" 120 " ..... (  $\square$  )

Los datos obtenidos se han representando en - las figuras III (T.G.) y 112 (T.G.D.).

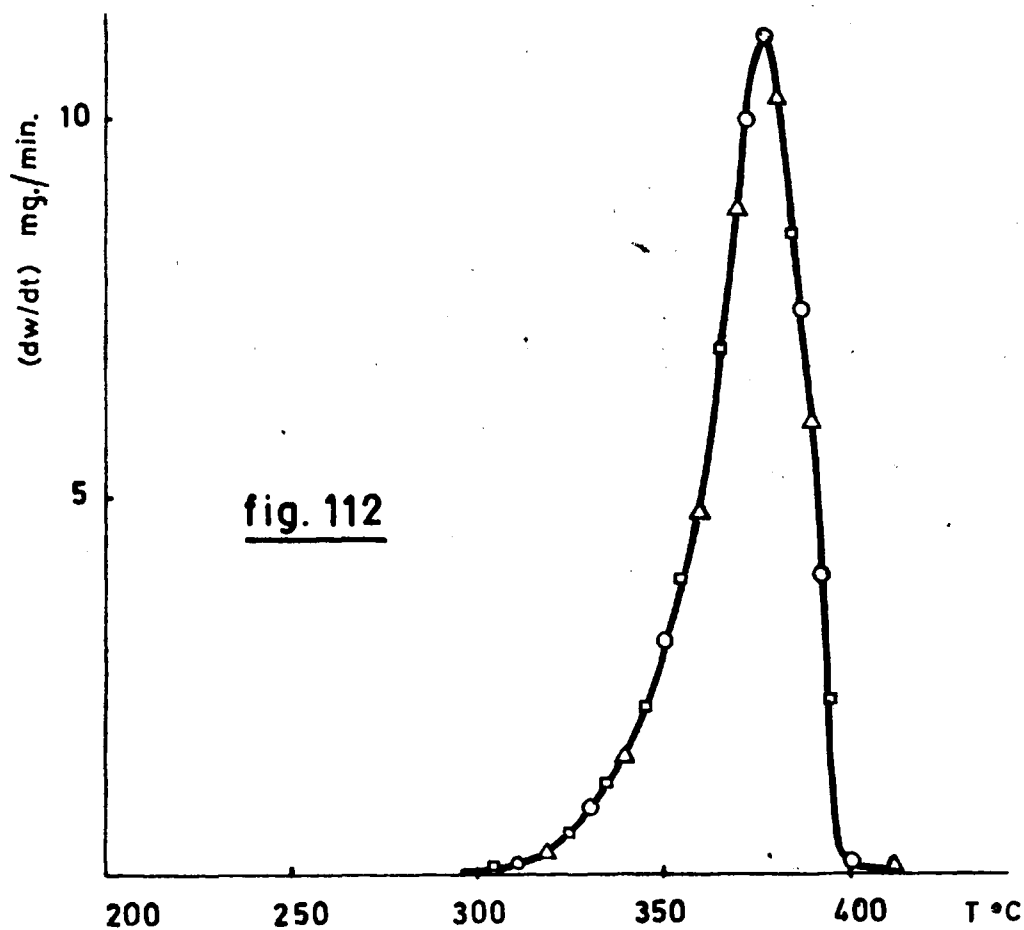
Los resultados muestran que el flujo de nitrógeno no ejerce influencia sobre la degradación térmica del Polímero.

##### Atmósfera de Oxígeno

Peso de muestra..... 200 mgs.  
Velocidad de calentamiento....  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$   
Velocidad del diagrama..... 12 "/h.  
Flujo de 0 cc/min..... ( o )



Influencia del flujo de  $N_2$  sobre la degradación del Polímero F.  
Curva T.G.



Influencia del flujo de  $N_2$  sobre la degradación del Polímero F.  
Curva T.GD,

Flujo de 60 cc/min..... (  $\Delta$  )

" 400 " ..... (  $\square$  )

Los resultados obtenidos se han representado en las figuras 113 (T.G.) y 114 (T.G.D.).

De los resultados se establece que la degradación en atmósfera de oxígeno de este Polímero no es influenciada por el flujo como la demuestra la coincidencia de las curvas T.G. y T.G.D.

### 5.6.3.- Influencia de la velocidad de calentamiento.

Peso de muestra..... 200 mgs.

Gas ambiente..... CO<sub>2</sub>

Flujo de gas ambiente..... 0 cc/min.

Velocidad del diagrama..... 12 "/h.

Velocidad de calentamiento....  $3 \pm 0.5^{\circ}\text{C/min.}$  (  $\circ$  )

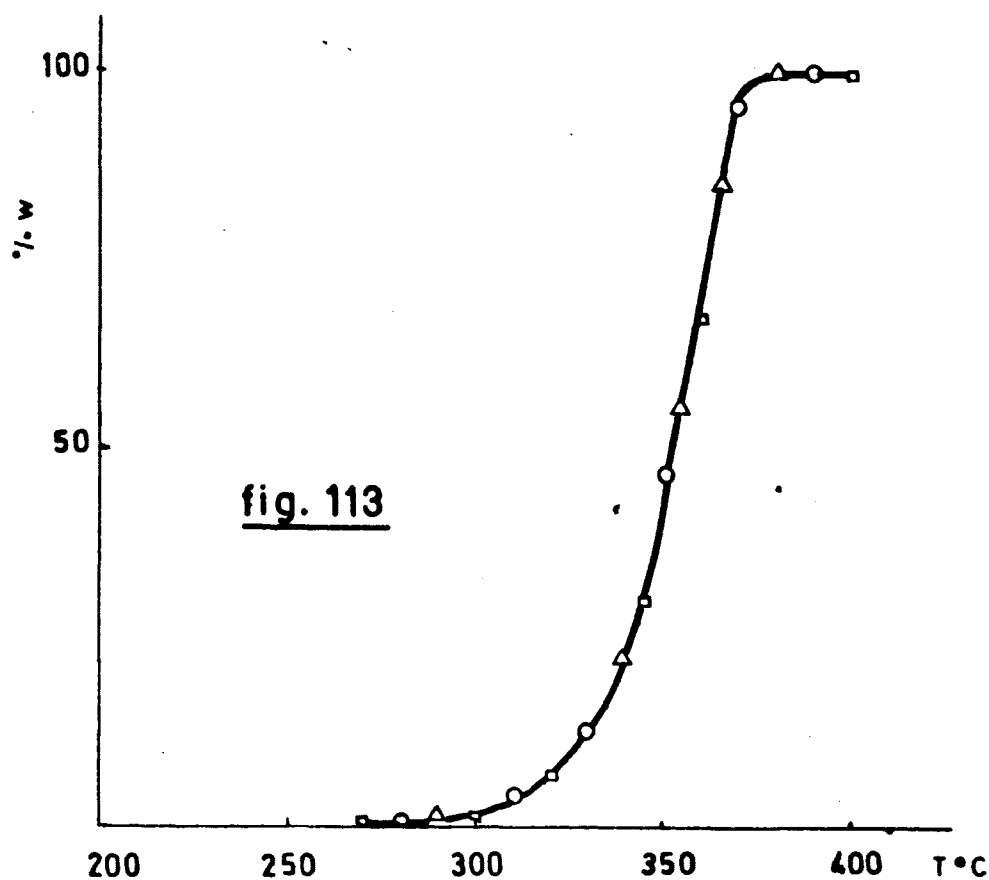
" " ....  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C/min.}$  (  $\Delta$  )

" " ....  $6 \pm 0.5^{\circ}\text{C/min.}$  (  $\square$  )

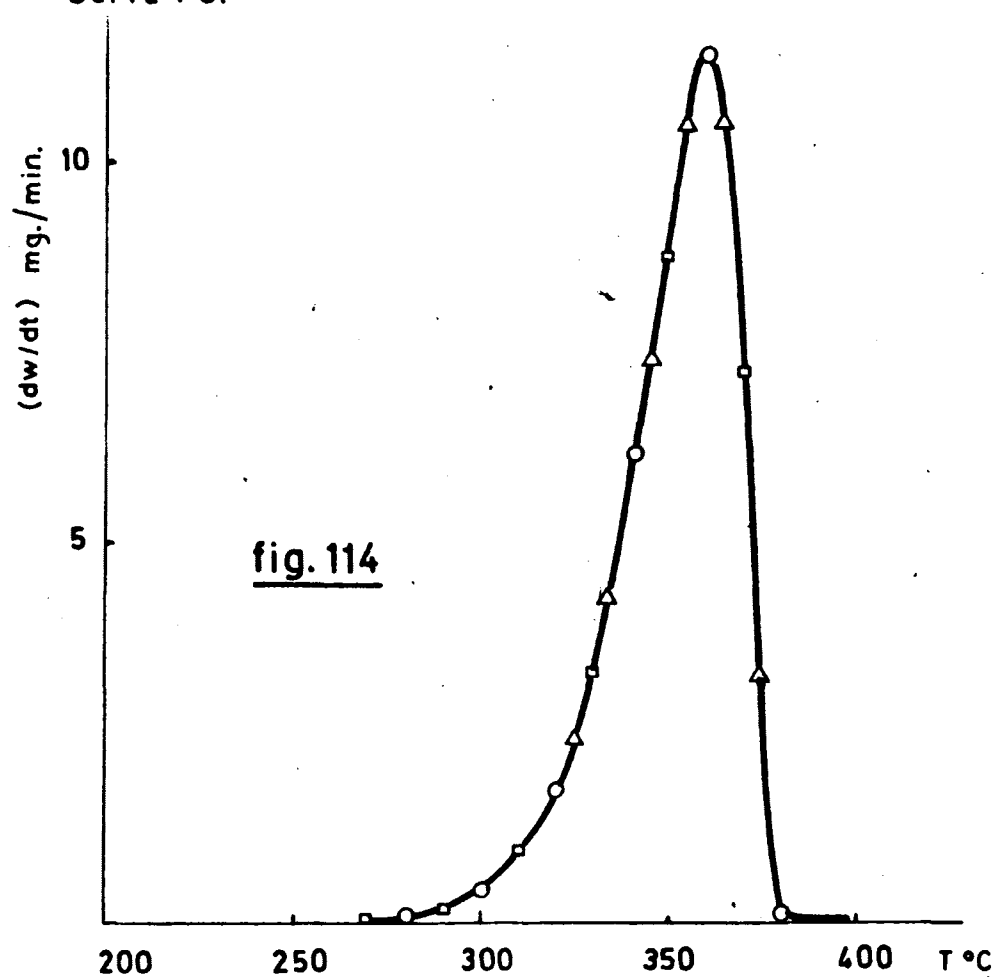
Los resultados se han representado en las figuras 115 y 116, curvas T.G. y T.G.D. respectivamente.

De los resultados se deducen las siguientes observaciones:

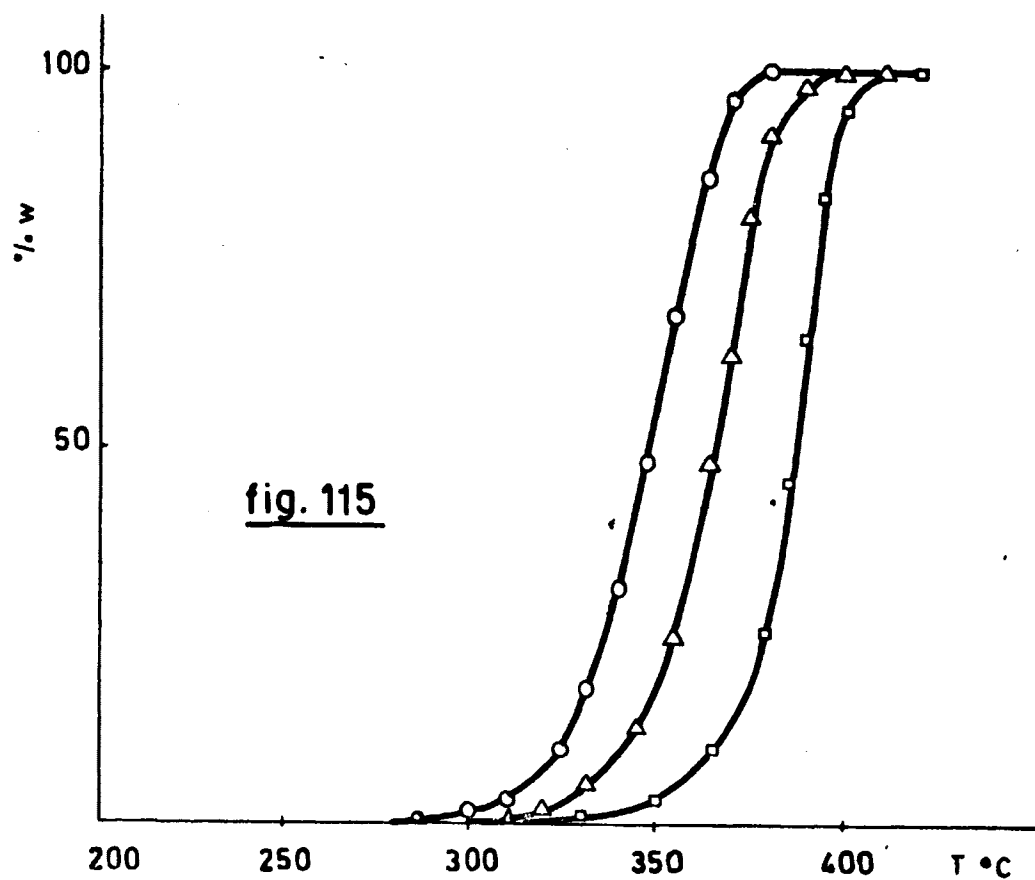
- 1<sup>o</sup> La degradación comienza a una temperatura tanto mas -  
baja cuanto menor es la velocidad de calentamiento -  
aunque aquélla sigue un mecanismo similar como lo de-  
muestra el paralelismo de las curvas T.G. y T.G.D.
- 2<sup>o</sup> La influencia de la velocidad de calentamiento se ob-  
serva mejor en la curva derivada (Fig. 116). En ella  
observamos los valores máximos de la velocidad de de-  
gradación y las temperaturas correspondientes que son:



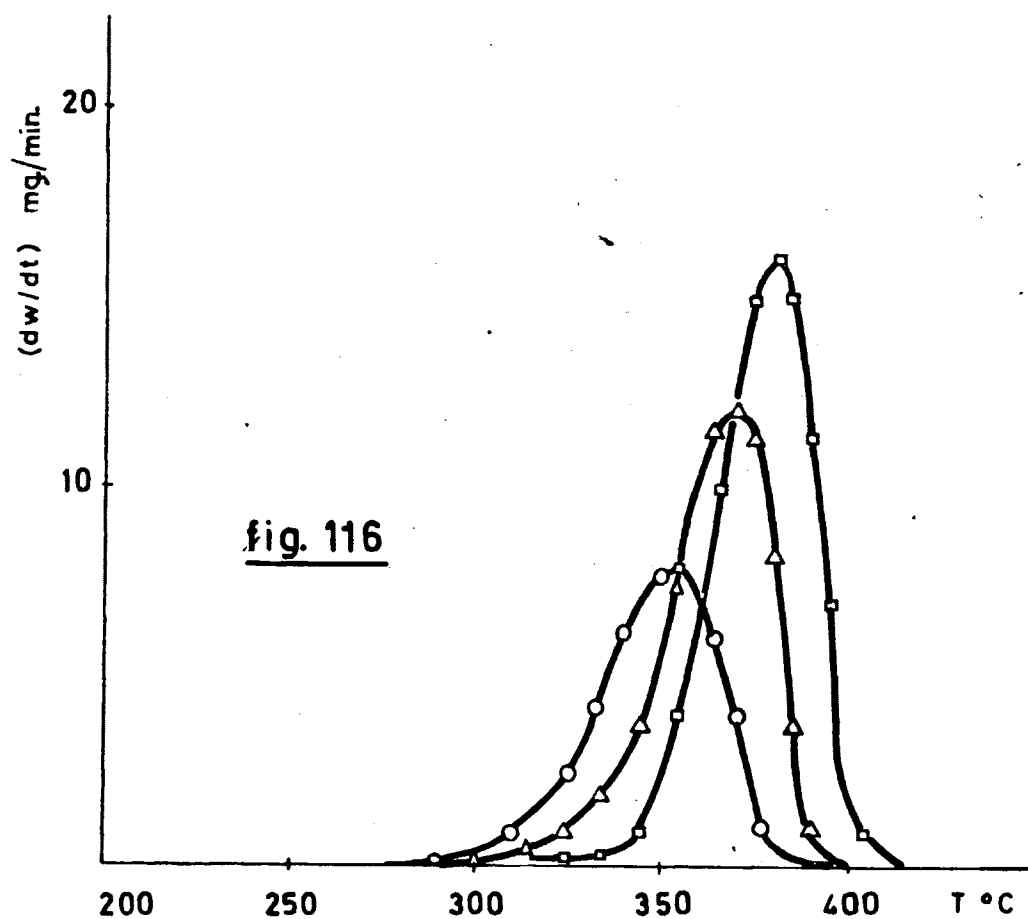
Influencia del flujo de  $O_2$  sobre la degradación del Polímero F.  
Curva T.G.



Influencia del flujo de  $O_2$  sobre la degradación del Polímero F.  
Curva T.G.D.



Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación del Polímero F. Curva T.G.



Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la degradación del Polímero F. Curva T.G.D.

		$(dw/dt)_m$	T
Vel. cal.	$6 \pm 0.5^\circ\text{C/min.}$	16.0 mgs./min.	380°C
"	$4 \pm 0.5^\circ\text{C/min.}$	11.8 "	370°C
"	$3 \pm 0.5^\circ\text{C/min.}$	8.0 "	355°C

#### 5.6.4.- Determinación de las constantes cinéticas.

A partir de los datos termogravimétricos se - estudió la cinética de la reacción de degradación del Po límero F en atmósferas de nitrógeno, anhídrido carbónico y oxígeno a Flujos de gas ambiente variables, calculándose para cada caso la Energía de Activación y el Or den de la Reacción.

##### Atmósfera de Nitrógeno

Hemos utilizado los termogramas obtenidos en atmósferas de nitrógeno, realizados a velocidades de ca lentamiento de 6, 4 y  $3 \pm 0.5^\circ\text{C/min.}$  A partir de dichos datos hemos obtenido las TABLAS 36, 37 y 38 respectiva mente para cada velocidad de calentamiento. Los valores de  $\Delta \log (dw/dt) / \Delta \log w_r$  y  $\Delta(1/T) 10^3 / \Delta \log w_r$  se han - representado en las figuras 117, 118 y 119. Dichos valo res definen sendas líneas rectas cuyas pendientes y or denadas en el origen son respectivamente:

<u>TABLA</u>	<u>Pendiente</u>	<u>Ordenada 0.</u>
36	$-14.5.10^3$	0.95
37	$-14.1.10^3$	1.00
38	$-13.8.10^3$	1.05



A partir de estos valores se obtienen las Energías de Activación y los Ordenes de Reacción respectivos, y que resultan ser: 67.0; 65.0 y 64.0 Kcal/mol y 0.95; -1 y 1.05.

De la media aritmética de los resultados obtenidos se establece que, la Energía de Activación y el Orden de la Reacción de la degradación térmica de este Polímero en atmósfera de nitrógeno son respectivamente:

$$E = \underline{65.3 \text{ kcal/mol}} \text{ y } n = \underline{1}.$$

Se debe hacer constar que los primeros valores de las TABLAS 36, 37 y 38 correspondientes a porcentajes de degradación inferiores al 15% ( $\alpha \leq 0.15$ ) se apartan -- del comportamiento general. Dichos valores que se han representado en la figura 120, definen una recta de pendiente  $m = \underline{-11.6 \cdot 10^3}$  y una ordenada en el origen de  $b = \underline{0}$  -- que corresponden a una Energía de Activación y un Orden de la Reacción de  $E = \underline{53.0 \text{ kcal/mol}}$  y  $n = \underline{0}$  respectivamente.

Resultados parecidos se consiguieron aplicando a estos primeros valores la ecuación de Coats. Así, a -- partir de los datos termogravimétricos se ha obtenido la TABLA 39. Los valores de  $\log \alpha / T^2$  se han representado -- frente a  $1/T$  (Fig. 121). Dichos valores definen una recta de pendiente  $m = \underline{-10.9 \cdot 10^3}$ , a la que corresponde una -- Energía de Activación de  $\underline{50 \text{ kcal/mol}}$ .

#### Atmósfera de Anhídrido Carbónico

Los resultados obtenidos para la Energía de Activación y el Orden de Reacción en ambiente de anhídrido carbónico coinciden con los obtenidos en atmósfera de --

nitrógeno, por lo cual puede considerarse que el mecanismo de degradación en ambos ambientes es similar, lo cual ya había sido establecido al comparar los datos termogravimétricos.

#### Atmósfera de Oxígeno

Para el cálculo de las constantes cinéticas en atmósfera de oxígeno se han usado los termogramas obtenidos con flujos nulo, de 60 y de 400 cc/min, ya que el flujo de gas ambiente no influye sobre la velocidad de la reacción.

A partir de los datos termogravimétricos hemos obtenido la TABLA 40. La representación de  $\Delta \log(dw/dt) / \Delta \log w_r$  frente a  $\Delta(1/T) 10^3 / \Delta \log w_r$  determinan una línea recta de pendiente  $m = -6.5 10^3$  y de ordenada en el origen  $b = 0$ , que corresponden respectivamente a una Energía de Activación de  $E = 30.0 \text{ Kcal/mol}$  y un Orden de Reacción de  $n = 0$  (Fig. 122).

TABLA 36

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero F en atmosfera de Nitró.

Velocidad de Calentamiento  $\pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min. 2º Peldaño ( $0.15 < \alpha < 1.00$ )

T°C	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	dw/dt	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta}{\Delta}$
315.0	1.7002		99.5	1.9978		0.4	- 0.3979			
		0.0825			0.0531			- 0.9420	- 18.70	
325.0	1.6718		98.5	1.9934		0.8	- 0.0969			
		0.0541			0.0469			- 0.6410	- 13.65	
335.0	1.6443		95.0	1.9770		1.8	0.2553			
		0.0266			0.0305			- 0.2888	- 9.40	
345.0	1.6177		88.4	1.9465		3.5	0.5441			
		- 0.0258			- 0.0628			0.3367	- 5.35	
355.0	1.5919		76.5	1.8837		7.6	0.8808			
		- 0.0507			- 0.2347			0.5166	- 2.20	
365.0	1.5670		51.5	1.7118		11.5	1.0607			
		- 0.0629			- 0.3667			0.5423	- 1.48	
370.0	1.5548		38.0	1.5798		12.2	1.0864			
		- 0.0749			- 0.6041			0.5090	- 0.84	
375.0	1.5428		22.0	1.3424		11.3	1.0531			
		- 0.0867			- 0.9695			0.3644	- 0.37	
380.0	1.5310		9.5	0.9770		8.1	0.9085			
		- 0.0977			- 1.5486			0.0122	- 0.01	
385.0	1.5194		2.5	0.3979		3.6	0.5563			
		- 0.1098			- 2.2475			- 0.5441	0.24	
390.0	1.5079		0.5	- 0.3010		1.0	0.0000			

TABLA 37

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero F en atmósfera de Nitrógeno.

Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas  $0$  cc/min. 2º Peldaño ( $0.15 < \alpha < 1.00$ )

T°C	$(L/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	dw/dt	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log}$
310.0	1.7148		99.7	1.9987		0.3	- 0.5229			
		0.1101			0.0547			- 1.0660	- 20.00	1.65
320.0	1.6859		98.8	1.9948		0.5	- 0.3010			
		0.0812			0.0508			- 0.8451	- 16.60	1.60
330.0	1.6579		97.5	1.9890		1.1	0.0414			
		0.0532			0.0450			- 0.5027	- 11.20	1.18
340.0	1.6309		94.0	1.9731		1.7	0.2430			
		0.0262			0.0291			- 0.3011	- 10.30	0.89
350.0	1.6047		87.9	1.9440		3.5	0.5441			
		- 0.0253			- 0.0689			0.2341	- 3.40	0.36
360.0	1.5794		75.0	1.8751		6.0	0.7782			
		- 0.0499			- 0.2036			0.4973	- 2.45	0.24
370.0	1.5548		55.0	1.7404		11.0	1.0414			
		- 0.0619			- 0.3365			0.5051	- 1.50	0.18
375.0	1.5428		40.5	1.6075		11.2	1.0492			
		- 0.0737			- 0.5290			0.4645	- 0.88	0.13
380.0	1.5310		26.0	1.4150		10.2	1.0086			
		- 0.0853			- 0.7679			0.3644	- 0.47	0.11
385.0	1.5194		15.0	1.1761		8.1	0.9085			
		- 0.0968			- 1.1658			0.1802	- 0.15	0.08
390.0	1.5079		6.0	0.7782		5.3	0.7243			
		- 0.1192			- 2.2450			0.3680	0.16	0.05
400.0	1.4855		0.5	- 0.3010		1.5	0.1761			

TABLA 38

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero F en atmósfera de Nitrógeno

Velocidad de Calentamiento  $3 \pm 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Flujo de gas 0 cc/min. 2º Peldaño ( $0.15 < \alpha < 1.00$ )

$T^\circ\text{C}$	$(1/T)10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	$dw/dt$	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta(1/T)10^3}{\Delta \log w_r}$
295.0	1.7601		99.2	1.9965		0.2	- 0.6990			
		0.0883			0.0423			- 1.0792	- 39.50	2.100
310.0	1.7148		97.3	1.9881		0.8	- 0.0969			
		0.0430			0.0339			- 0.4771	- 14.10	1.270
325.0	1.6718		90.0	1.9542		2.4	0.3802			
		- 0.0207			- 0.0393			0.2326	- 5.90	0.528
332.5	1.6511		82.2	1.9149		4.1	0.6128			
		- 0.0409			- 0.1185			0.4051	- 3.45	0.345
340.0	1.6309		68.5	1.8357		6.1	0.7853			
		- 0.0605			- 0.2424			0.4949	- 2.05	0.249
347.5	1.6113		51.5	1.7118		7.5	0.8751			
		- 0.0719			- 0.4491			0.5119	- 1.12	0.170
355.0	1.5919		32.0	1.5051		7.8	0.8921			
		- 0.0986			- 0.7781			0.4051	- 0.52	0.126
362.5	1.5732		15.0	1.1761		6.1	0.7853			
		- 0.1170			- 1.4101			0.2326	- 0.16	0.083
370.0	1.5548		3.5	0.5441		4.1	0.6128			
		- 0.1349			- 2.2552			0.4260	0.19	0.060
377.5	1.5369		0.5	- 0.3010		0.9	- 0.0458			

TABLA 39

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero F en atmósfera de Nitrógeno.  
 Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5$  °C/min, Flujo de gas 0 cc/min. 1ª Peldaño ( $0.00 < \alpha < 0.10$ )

T °C	$(1/T) 10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$	$T^2 \text{ } 10^5 \text{ } ^\circ\text{K}$	$\alpha \text{ } 10^{-3}$	$(\alpha/T^2) 10^{-9}$	$\log(\alpha/T^2)$
310.0	1.7148	3.40	2.75	8.40	- 8.0757
315.0	1.7002	3.44	5.00	14.00	- 7.8539
320.0	1.6859	3.52	13.80	34.00	- 7.4685
325.0	1.6718	3.58	19.20	54.00	- 7.2676
330.0	1.6579	3.64	25.00	69.00	- 7.1612
335.0	1.6443	3.69	44.00	120.00	- 6.9208
340.0	1.6309	3.77	60.00	160.00	- 6.7959

TABLA 40

Evaluación de las Constantes Cinéticas de la Degradación del Polímero F en atmósfera de Oxígeno

Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5$  °C/min. Flujo de gas 0 cc/min.

T °C	$(1/T)10^3 \text{ K}^{-1}$	$\Delta(1/T)10^3$	% $w_r$	$\log w_r$	$\Delta \log w_r$	dw/dt	$\log(dw/dt)$	$\Delta \log(dw/dt)$	$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log w_r}$	$\frac{\Delta}{\Delta}$
280.0	1.8070		97.5	1.9890		0.5	- 0.3010			
		0.0922			0.0262			- 0.5797	- 22.20	
290.0	1.7757		96.2	1.9832		0.8	- 0.0969			
		0.0609			0.0204			- 0.3756	- 18.80	
300.0	1.7447		95.0	1.9777		1.3	0.1139			
		0.0299			0.0149			- 0.1871	- 12.50	
310.0	1.7148		91.8	1.9628		2.0	0.3010			
		- 0.0289			- 0.0334			0.2358	- 7.20	
320.0	1.6859		85.0	1.9294		3.3	0.5185			
		- 0.0569			- 0.0906			0.4373	- 4.80	
330.0	1.6579		74.5	1.8722		5.2	0.7160			
		- 0.0844			- 0.1994			0.6404	- 3.20	
340.0	1.6304		58.0	1.7634		8.3	0.9191			
		- 0.1101			- 0.4509			0.8077	- 1.88	
350.0	1.6047		32.5	1.5119		12.2	1.0864			
		- 0.1354			- 1.3096			0.5664	- 0.43	
360.0	1.5794		4.5	0.6532		7.0	0.8451			
		- 0.1600			- 1.9628			0.5797	- 0.29	
370.0	1.5548		1.0	0.0000		0.5	- 0.3010			

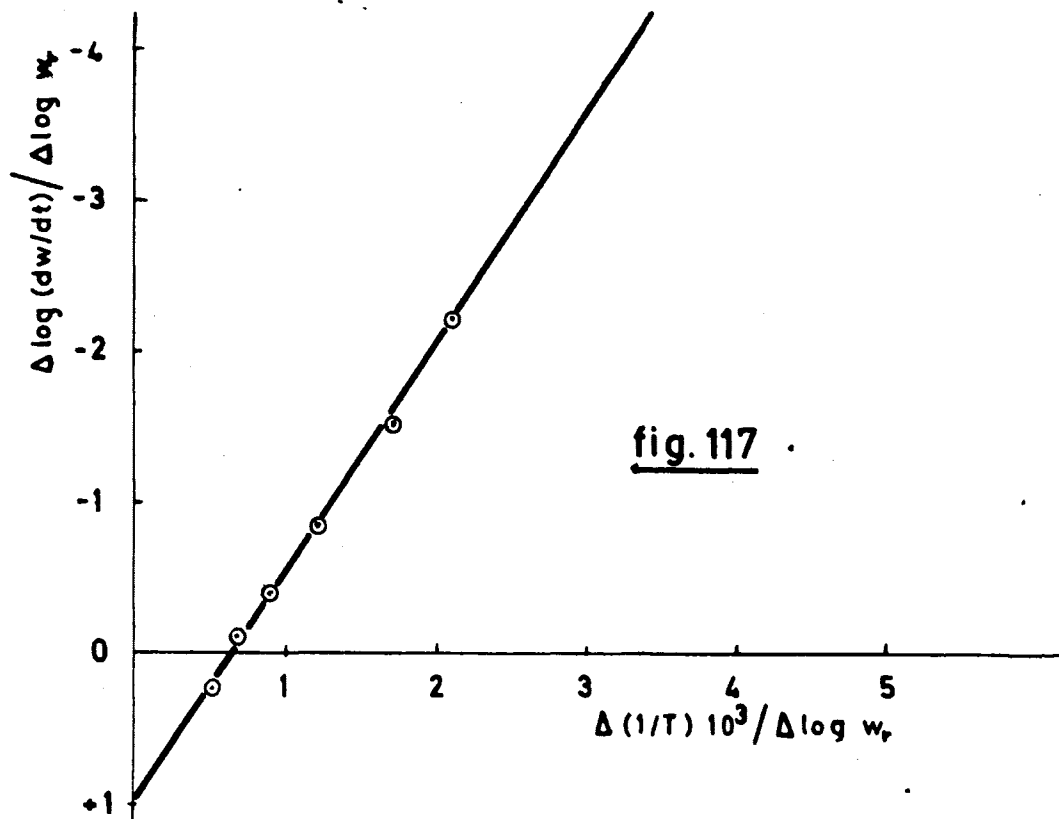


fig. 117

Evaluación de E y n en el Polímero F. Atmósfera de  $N_2$   
Velocidad de calentamiento  $6 \pm 0.5^\circ C/min$

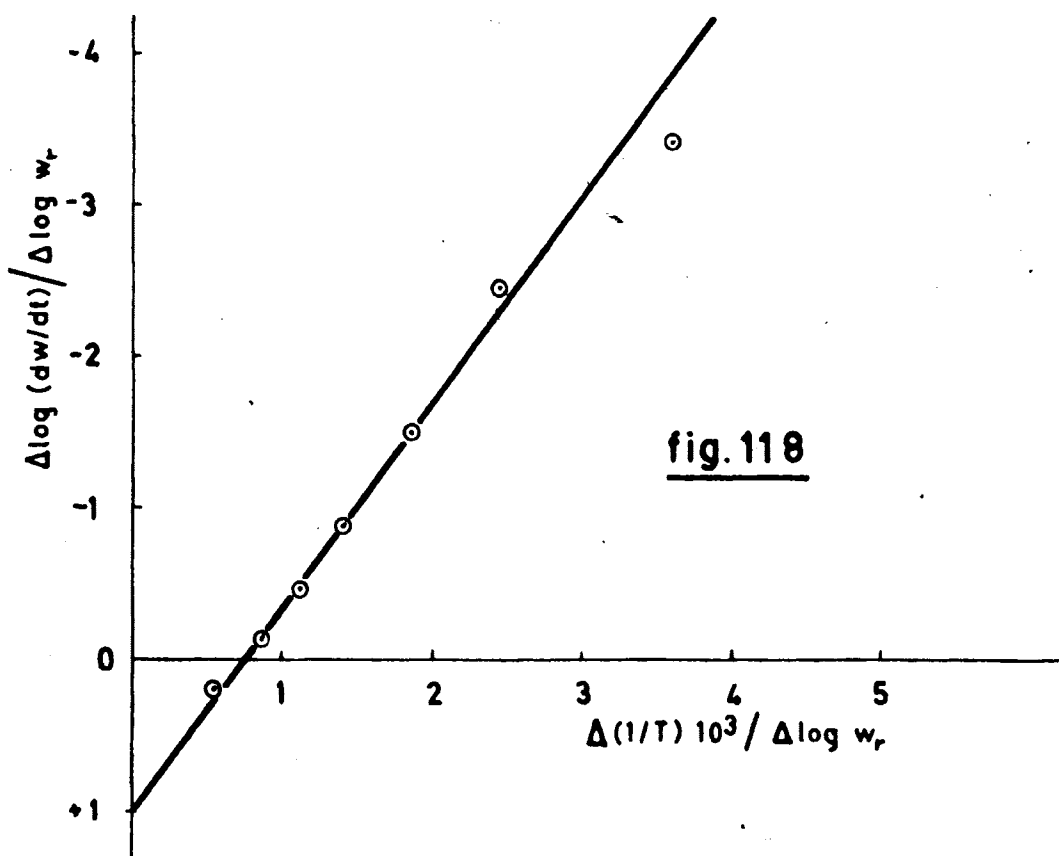


fig. 118

Evaluación de E y n en el Polímero F. Atmósfera de  $N_2$   
Velocidad de calentamiento  $4 \pm 0.5^\circ C/min$



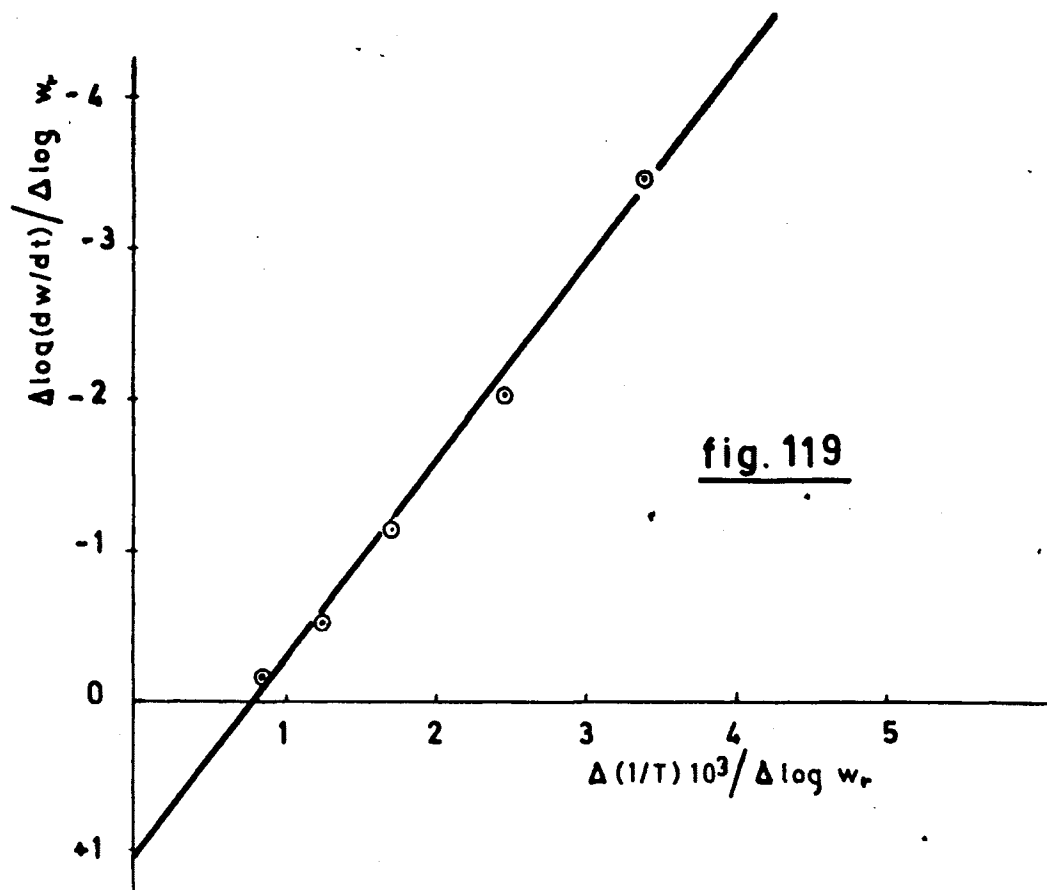


fig. 119

Evaluación de E y n en el Polímero E. Atmósfera de N<sub>2</sub>  
Velocidad de calentamiento  $3 \pm 0.5^\circ \text{C/min}$ .

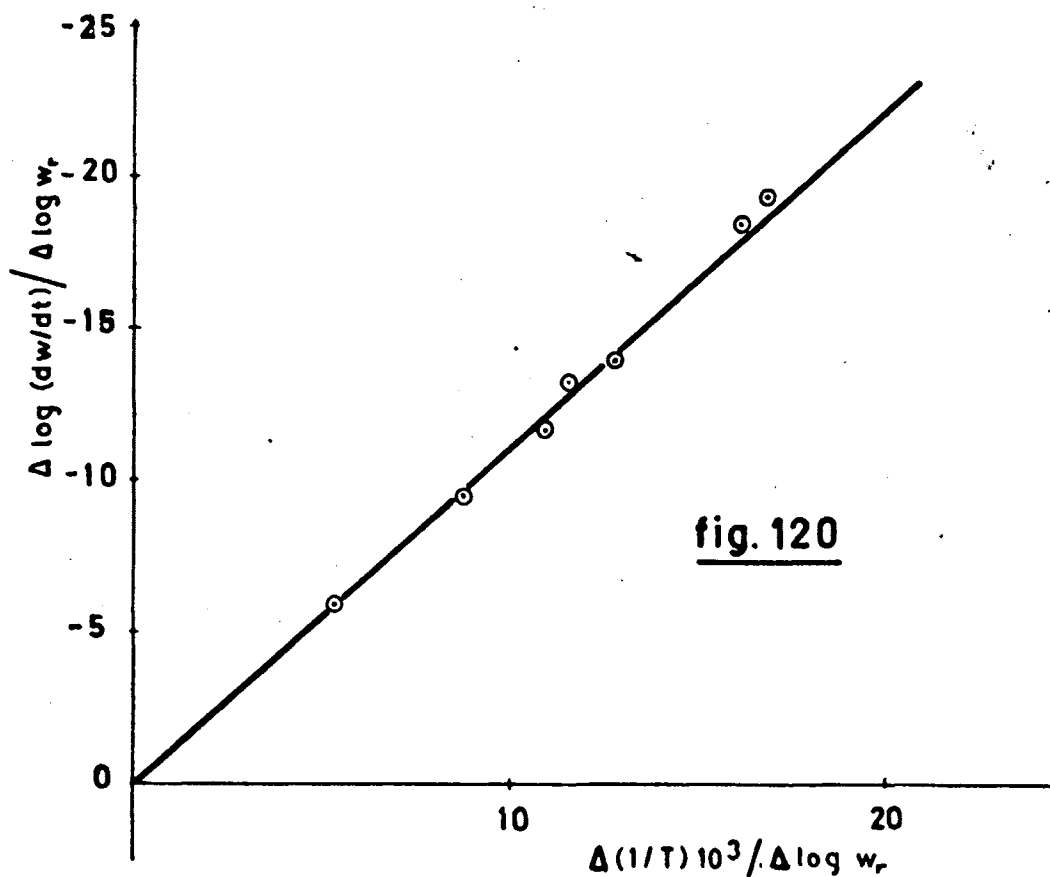


fig. 120

Evaluación de E y n en el Polímero F, Atmósfera de N<sub>2</sub>  
18 Peldaño (método Freeman)

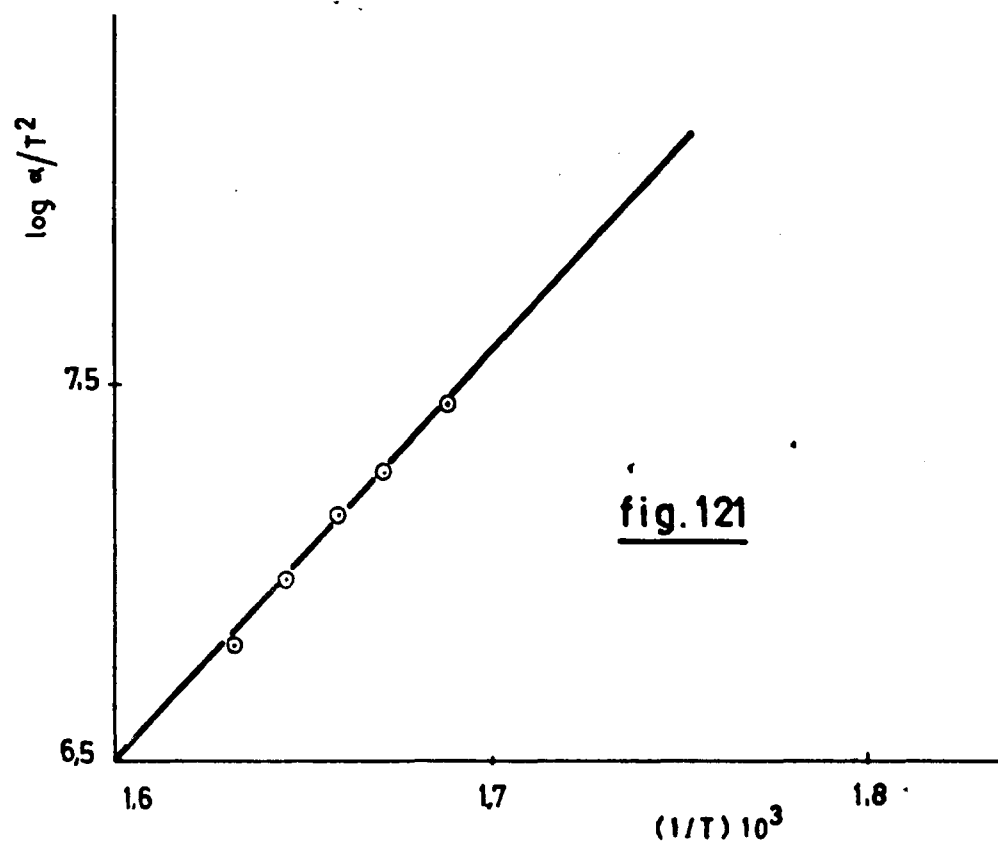


fig.121

Evaluación de E y n en el Polímero F Atmósfera de N<sub>2</sub>  
19 Peldaño (método Coats)

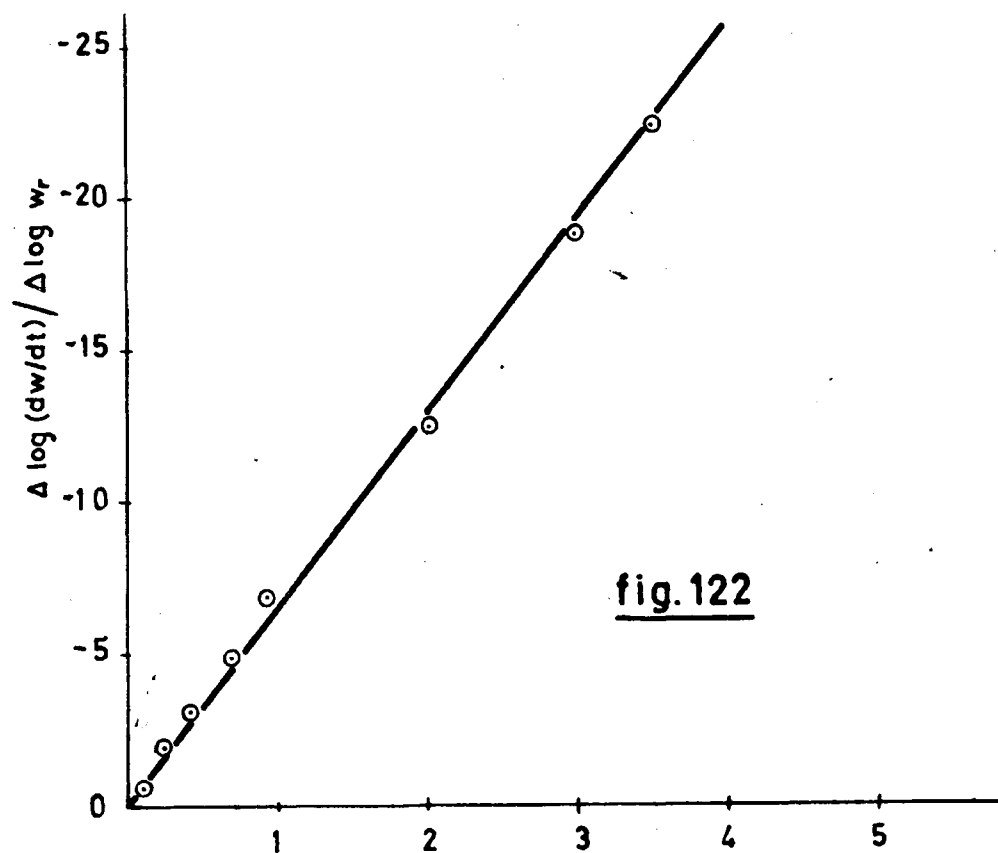


fig.122

Evaluación de E y n en el Polímero F. Atmósfera de O<sub>2</sub>

**6.- PRODUCTOS DE DEGRADACION DE POLIMEROS**

Considerada la Técnica Pirólítica-Cromatográfica como la mas segura y eficaz en la identificación de - Altos Polimeros en función de sus productos de degradación, se aplica en el presente Trabajo de Investigación utilizando como sistema Pirolizador el horno de la termobalanza (Fig. 33); con ello se ha podido realizar simultáneamente la fragmentación del polímero y posterior separación e identificación de los fragmentos originados -por cromatografía de gases- y su estudio termogravimétrico. Se ha aplicado la técnica al estudio de los productos de degradación del Polímero E y del Polímero F en atmósferas de aire, nitrógeno, anhídrido carbónico y oxígeno a temperaturas comprendidas dentro de los intervalos de degradación respectivos y a temperaturas ligeramente superiores a dichos intervalos.

#### 6.1.- METODO DE MUESTREO

Los productos obtenidos en la degradación tér-

mica son arrastrados, según muestra la figura 33 por una corriente del gas ambiente mantenida a flujo constante y evacuados al exterior de la termobalanza. Una vez alcanzada la temperatura deseada se extraen 5 ml. de la mezcla "gas ambiente-productos de degradación", mediante una jeringa hipodérmica e inmediatamente se introducen en el cromatógrafo de gases para su análisis. También la muestra puede introducirse mediante una válvula de gases calibrada. Para evitar posibles recombinaciones entre los fragmentos de pirólisis, el tubo de salida se mantiene a temperatura ligeramente inferior a la temperatura del horno. Se ha investigado la influencia del tiempo comprendido entre la extracción de la muestra del horno de la termobalanza y su inyección en el cromatógrafo. Se han ensayado intervalos de extracción-inyección de 1", 5", 10", 15", 20", 25" y 30" obteniéndose en todos los casos prácticamente los mismos resultados. Esto prueba la eficacia del método ya que la recombinación de los productos (reacciones secundarias) se evita al máximo, no sólo porque los productos de degradación son retirados rápidamente del sistema calefactor por el gas ambiente, sino también por el efecto de dilución de éste sobre dichos productos.

## 6.2.- IDENTIFICACION CROMATOGRAFICA

La identificación de los productos de degrada

ción se ha realizado mediante la comparación de los ---  
"tiempos de retención" e "índices de retención" frente  
al monómero (P.M.M. o P.E.S.) de patrones y de muestras  
degradadas.

### 6.3.- POLIMERO E

Se han determinado los productos de degrada---  
ción de este Polímero en atmósferas de nitrógeno, anhí--  
drido carbónico y oxígeno, a varias temperaturas compren--  
didas dentro del intervalo de degradación y a temperatu--  
ras ligeramente superiores.

Las columnas utilizadas para la separación e -  
identificación de los productos de degradación de este -  
Polímero son, las Columnas I y III para el análisis de --  
los fragmentos pesados y las Columnas IV y V para el aná--  
lisis de los productos ligeros gaseosos.

#### 6.3.1.- Productos de degradación en atmósfera de Nitro-- geno.

Se han determinado los productos de degradación  
en atmósfera de Nitrógeno a temperaturas comprendidas en  
el intervalo 220-450°C.

Las condiciones termogravimétricas de los en--  
sayos en todos los casos son las siguientes:

Velocidad de calentamiento.....  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$

Flujo de gas ambiente..... 50 cc/min.

Peso de muestra inicial..... 200 mgs.

Las condiciones cromatográficas para cada columna utilizada son:

#### Columna I

Detector..... Conductividad.

Corriente de filamento..... 250 mA

Temperatura de la columna..... 130°C

Flujo de gas portador.(He)..... 25 cc/min.

Flujo de arrastre de gas ambiente..... 50 cc/min.

Cantidad de muestra inyectada..... 5 ml.

#### Columna III

Detector..... Conductividad.

Corriente de filamento..... 250 mA

Temperatura de la columna..... 160°C

Flujo de gas portador.(He)..... 25 cc/min.

Flujo de arrastre de gas ambiente..... 50 cc/min.

Cantidad de muestra inyectada..... 5 ml.

#### Columna IV

Detector..... Conductividad.

Corriente de filamento..... 300 mA

Temperatura de la columna..... 40°C

Flujo de gas portador (He)..... 20 cc/min.

Flujo de arrastre de gas ambiente..... 50 cc/min.

Cantidad de muestra inyectada..... 5 ml.

#### Columna V

Detector..... Conductividad.

Corriente de filamento..... 300 mA  
Temperatura de la columna..... 40°C  
Flujo de gas portador.(He)..... 25 cc/min.  
Flujo de arrastre de gas ambiente..... 50 cc/min.  
Cantidad de muestra inyectada..... 5 ml.

Cromatogramas tipo obtenidos en atmósfera de Nitrógeno a tres temperaturas de degradación se muestran en las figuras 123 y 124.

Los productos pesados, separados e identifica-  
dos en las columnas I y III junto con sus tiempos de re-  
tención relativos y sus índices de retención con respec-  
to al Metacrilato de Metilo se presentan en la TABLA 41.  
Así mismo los productos gaseosos separados e identifica-  
dos con las columnas IV y V, junto con sus tiempos de re-  
tención relativos y absolutos se presentan en la TABLA -  
42.

A la vista de los resultados mostrados en las  
TABLAS 41 y 42 se pueden deducir las siguientes conclu-  
siones:

- 1º En atmósfera de nitrógeno y a temperaturas comprendi-  
das en el intervalo de temperaturas 220-360°C, prácti-  
camente solo se produce la despolimerización del Polí-  
mero para obtener el monómero, sólo a partir de 380°C  
comienza a aparecer otros productos cuya proporción -  
relativa va aumentando al hacerlo la temperatura, de  
tal forma que a temperaturas superiores a 430°C dicha  
proporción es considerable.
- 2º En la columna I los tiempos de retención del "Acrila-  
to de Metilo" y del "Propionato de Metilo" son muy --



próximos por lo cual su separación es difícil. Sin embargo dichos productos son perfectamente separados -- por la columna III. Aunque con esta columna son el "Propionato de Metilo" y el "Isobutirato de Metilo" -- los que tienen tiempo de retención muy próximos, por lo cual no son separados.

- 3º Dentro del intervalo de degradación prácticamente no se producen compuestos gaseosos. A temperaturas superiores al intervalo de degradación se observa la presencia de productos gaseosos en proporción tanto mayor cuanto mayor sea la temperatura. Los compuestos gaseosos mas abundantes son el "Metano" y el "Monóxido de Carbono", estos compuestos no son separados por la columna V aunque lo son perfectamente por la columna IV.

Como resumen puede afirmarse que el compuesto mas significativo y por tanto el mas indicado para la identificación del Polímero E es el "Metacrilato de Metilo". Los otros compuestos identificados pueden considerarse como productos de degradación secundarios, de ellos los productos mas pesados pueden utilizarse tambien con fines de identificación (Acrilato de Metilo, Propionato de Metilo e Isobutirato de Metilo). Pero los productos ligeros (Monóxido de Carbono, Anhídrido Carbónico, Metano, etc.) son productos muy comunes en la degradación de Polímeros y a penas dan información sobre la naturaleza de los mismos.

#### 6.3.2.- Productos de degradación en atmósfera de Anhídrido Carbónico.

Se han determinado los productos de degradación del Polímero E en atmósfera de anhídrido carbónico a temperaturas comprendidas en el intervalo 220-450°C.

Los productos de degradación pesados separados e identificados en las columnas I y III junto con sus -- tiempos de retención relativos y sus índices de retención con respecto al Metacrilato de Metilo se muestran en la TABLA 43. Análogamente los productos ligeros separados e identificados por las columnas IV y V se muestran con -- sus tiempos de retención absolutos y relativos en la TABLA 44.

Las condiciones termogravimétricas y cromato-- gráficas para cada columna son las mismas que las utiliza-- das en atmósfera de nitrógeno.

Los resultados obtenidos muestran que los productos de degradación térmica del Polímero E en ambiente de anhídrido carbónico son idénticos a los obtenidos en atmósfera de nitrógeno, con la única diferencia de que -- el posible anhídrido carbónico producido en la degrada-- ción no puede ser identificado. Así mismo se puede hacer constar que se observa un ligero incremento en la propor-- ción de monóxido de carbono con respecto al obtenido en atmósfera de nitrógeno.

#### 6.3.3.- Productos de degradación en atmósfera de Oxí-- geno.

Se han separado e identificado los productos -- de degradación de este Polímero en atmósfera de oxígeno en el intervalo de temperaturas comprendido entre 220°C y 480°C. Los productos de degradación pesados se han se--

parado e identificado con las columnas I y III, en tanto que los productos ligeros se han identificado con las -- columnas IV y V. Dichos productos se muestran junto con sus tiempos de retención e índices de retención con respecto al Metacrilato de Metilo, así como su proporción -- relativa según la temperatura en las TABLAS 45 y 46 respectivamente.

Las condiciones termogravimétricas y cromatográficas son las mismas que las utilizadas en atmósfera de nitrógeno.

A la vista de los resultados se concluye:

- 1º Los productos identificados en atmósfera de oxígeno -- en las columnas I y III son básicamente los mismos -- que en atmósferas de nitrógeno o de anhídrido carbónico. Sin embargo, la proporción relativa de los compuestos de menor peso molecular; tales como metanol y etanol, aumenta notablemente aún a temperaturas bajas del intervalo de degradación, con respecto a las obtenidas en atmósferas de nitrógeno o de anhídrido carbónico.
- 2º Los fragmentos mas pesados tales como: Metacrilato de Metilo, Isobutirato de Metilo y Acrilato de Metilo -- disminuyen en proporción con respecto a los ambientes de nitrógeno y de anhídrido carbónico, sobre todo a -- temperaturas elevadas.
- 3º En cuanto a los productos gaseosos identificados con las columnas IV y V, se observa un incremento general de su proporción con respecto a los ambientes de nitrógeno o de anhídrido carbónico, incluso a temperaturas bajas del intervalo de degradación. Destacan sobre

TABLA 41

Productos identificados en la degradación del Polímero E en atmósfera de Nitrógeno

Columna I		Columna II		Temperatura °C	220	240	260	280	300	320	340	360	380*	400*
$t_r'$	$\alpha x/MM$	$t_r'$	$\alpha x/MM$											
				Productos										
3.7	0.148	18.1	0.545	Metanol	-	-	-	-	-	+	+	+	++	++
6.0	0.243	20.7	0.627	Etanol	-	-	-	-	-	+	+	++	++	++
11.0	0.447	18.2	0.544	Acetato de Etilo	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+
12.8	0.515	20.5	0.625	Propionato de Metilo	-	-	-	-	-	+	+	+	++	++
12.9	0.518	23.4	0.705	Acrilato de Metilo	-	-	-	-	-	+	+	+	++	++
17.9	0.724	20.5	0.627	Isobutiraro de Metilo	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
24.9	-	33.2	-	Metacrilato de Metilo	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++

NOTAS: (\*) Temperatura superior al intervalo de degradación

(-) Producto no identificado

(+ ) Producto de degradación en proporción pequeña

(++) " " " media

(+++ ) " " " grande

(++++ ) " " principal

TABLA 42

Productos ligeros identificados en la degradación del Polímero E en atmósfera de Nitrógeno

Columna IV		Columna V		Temperatura °C	220	240	260	280	300	320	340	360	380*	400*
$t_r$	$t'_r$	$t_r$	$t'_r$											
7.2	3.8	1.6	0.1	Metano	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
8.0	4.6	1.6	0.1	Monóxido de Carbono	-	-	-	-	-	-	+	+	+	++
-	-	2.5	1.0	Etano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
-	-	4.2	2.7	Anhidrido Carbónico	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
-	-	5.9	4.4	Etileno	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
-	-	13.2	11.7	Acetileno	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+

NOTAS : (\*) Temperatura superior al intervalo de degradación

(-) Producto no identificado

(+ ) Producto de degradación en proporción pequeña

(++) " " " media

(+++ ) " " " grande

(++++ ) " " principal

TABLA 43

Productos identificados en la degradación del Polímero E en atmósfera de Anhídrido Carbónico

Columna I		Columna III		Temperatura °C	220	240	260	280	300	320	340	360	380*	400*
$t_r'$	$\alpha_x/MM$	$t_r'$	$\alpha_x/MM$											
				Productos										
3.7	0.148	18.1	0.545	Metanol	-	-	-	-	-	-	-	+	+	++
6.0	0.243	20.7	0.627	Etanol	-	-	-	-	-	-	+	+	++	+++
11.0	0.447	18.2	0.544	Acetato de Etilo	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
12.8	0.515	20.5	0.625	Propionato de Metilo	-	-	-	-	-	+	+	+	++	++
12.9	0.518	23.4	0.705	Acrilato de metilo	-	-	-	-	-	+	+	+	++	++
17.9	0.723	20.7	0.627	Isobutirato de Metilo	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
24.9	-	33.2	-	Metacrilato de Metilo	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++

NOTAS: (\*) Temperatura superior al intervalo de degradación

(-) Producto no identificado

(+ ) Producto de degradación en proporción pequeña

(++) " " " media

(+++) " " " grande

(++++) " " principal

TABLA 44

Productos ligeros identificados en la degradación del Polímero E en atmósfera de Anhídrido Carbónico

Columna IV	Columna V			Temperatura °C	220	240	260	280	300	320	340	360	380*	400*	450*
	t' r	t r	t' r												
				Productos											
3.8	1.6	0.1		Metano	-	-	-	-	-	-	+	+	+	++	+++
4.6	1.6	0.1		Monoxido de Carbono	-	-	-	-	-	-	+	+	+	++	+++
-	2.5	1.0		Etano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
-	4.2	2.7		Anhídrido Carbónico <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	5.9	4.4		Etileno	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	++
-	13.2	11.7		Acetileno	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+

NOTAS: (\*) Temperatura superior al intervalo de degradación

(-) Producto no identificado

(+) Producto de degradación en proporción pequeña

(++) " " " media

(+++) " " " grande

(++++) " " principal

(1) Gas Ambiente

TABLA 45

Productos identificados en la degradación del Polímero E en atmósfera de Oxígeno

Columna I		Columna III		Temperatura °C Productos	220	240	260	280	300	320	340	360	380*	400*
t <sub>r</sub>	$\alpha_x/MM$	t <sub>r</sub>	$\alpha_x/MM$											
3.7	0.148	18.1	0.515	Metanol	-	-	-	-	+	+	++	++	++	+++
6.0	0.243	20.7	0.627	Etanol	-	-	-	+	+	+	++	++	++	+++
11.0	0.447	18.2	0.544	Acetato de Etilo	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
12.8	0.515	20.5	0.625	Propionato de Metilo	-	-	-	-	+	+	+	+	++	++
12.9	0.518	23.4	0.705	Acrilato de Metilo	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
17.9	0.723	20.7	0.627	Isobutirato de Metilo	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-
24.9	-	33.7	-	Metacrilato de Metilo	+++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++

NOTAS : (\*) Temperatura superior al intervalo de degradación

(-) Producto no identificado

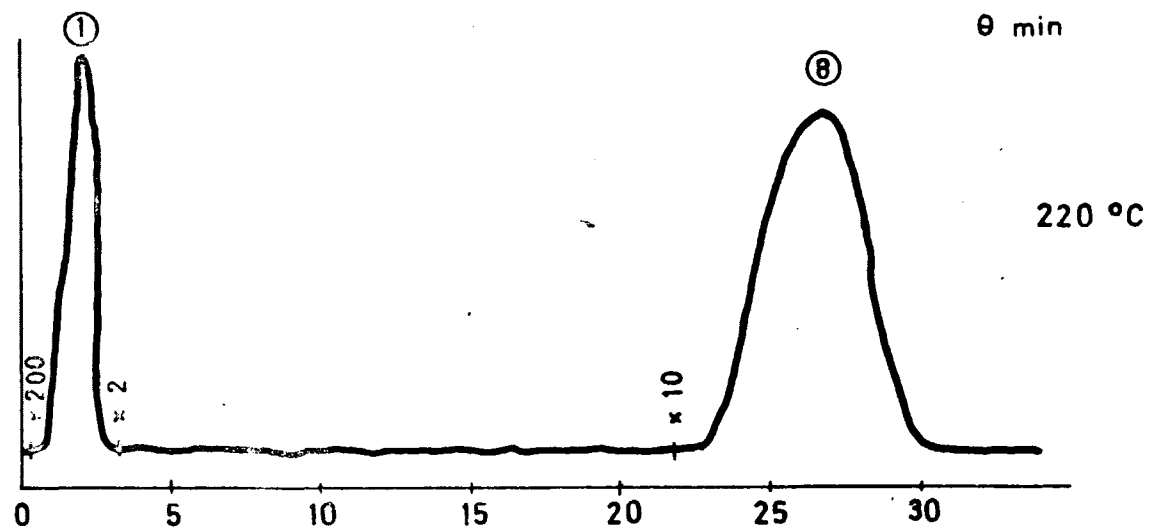
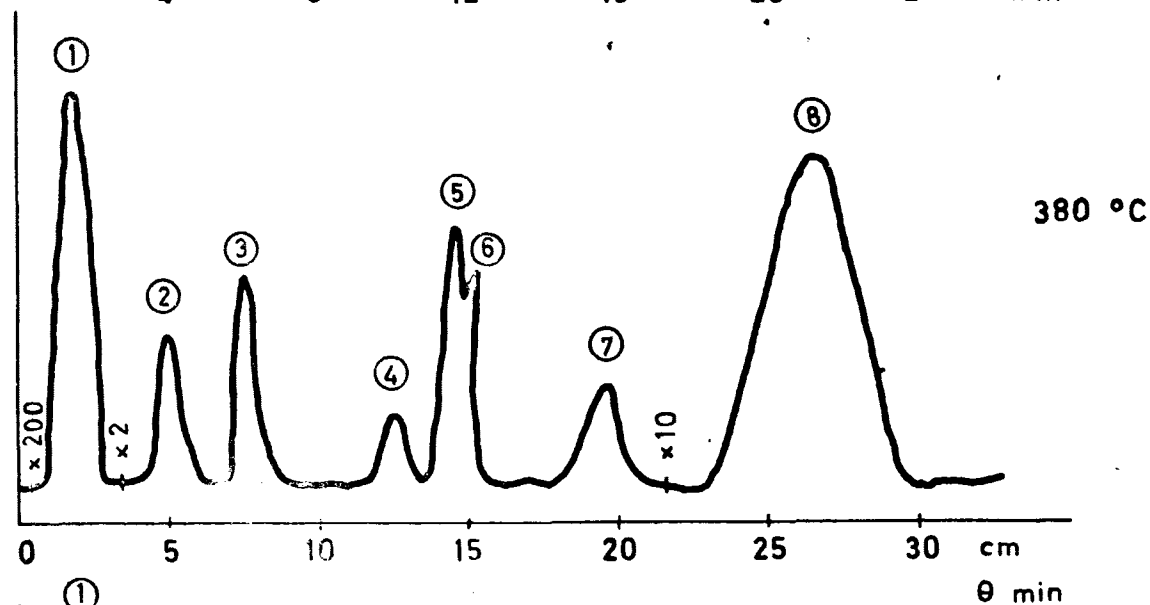
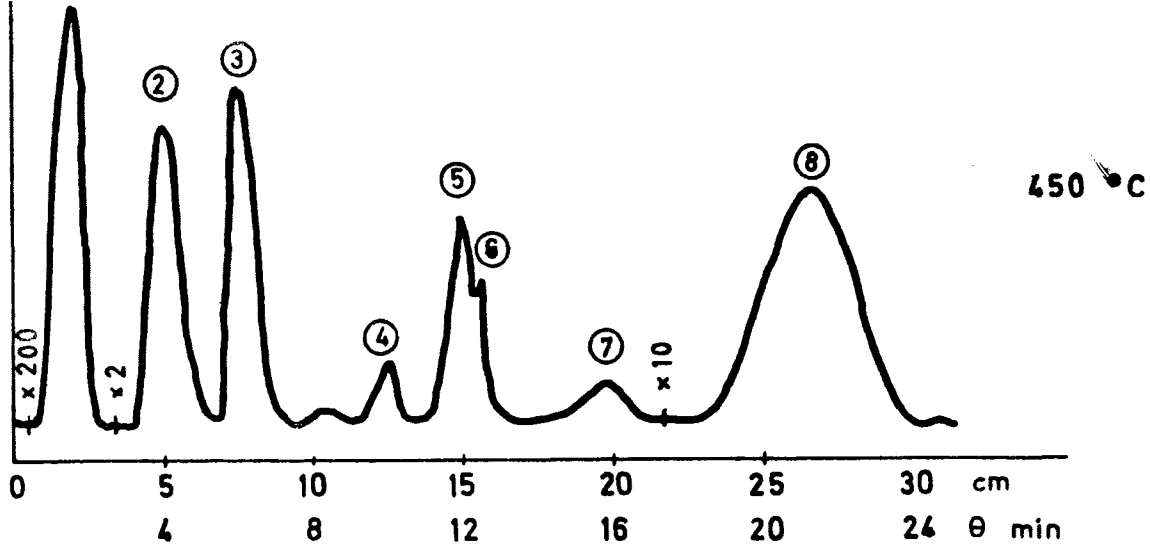
(+ ) Producto de degradación en proporción pequeña

(++) " " " media

(+++ ) " " " grande

(++++ ) " " principal

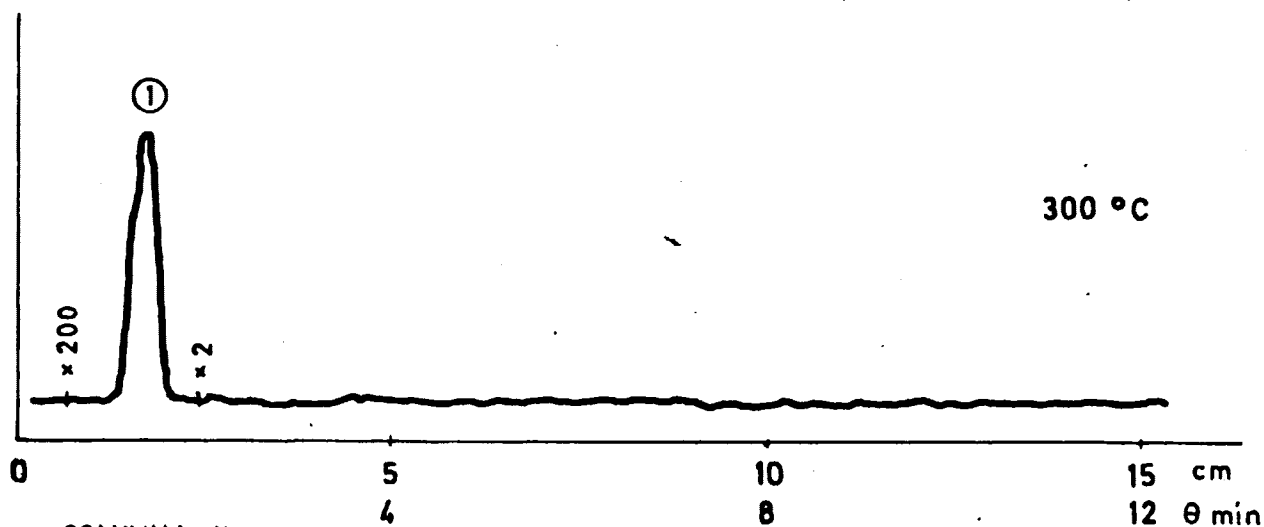
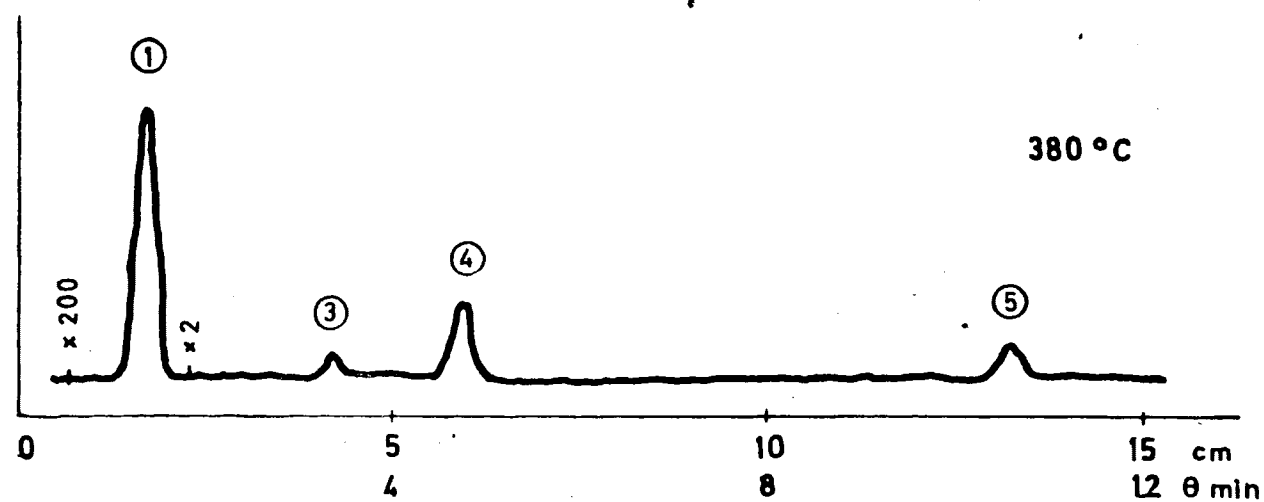
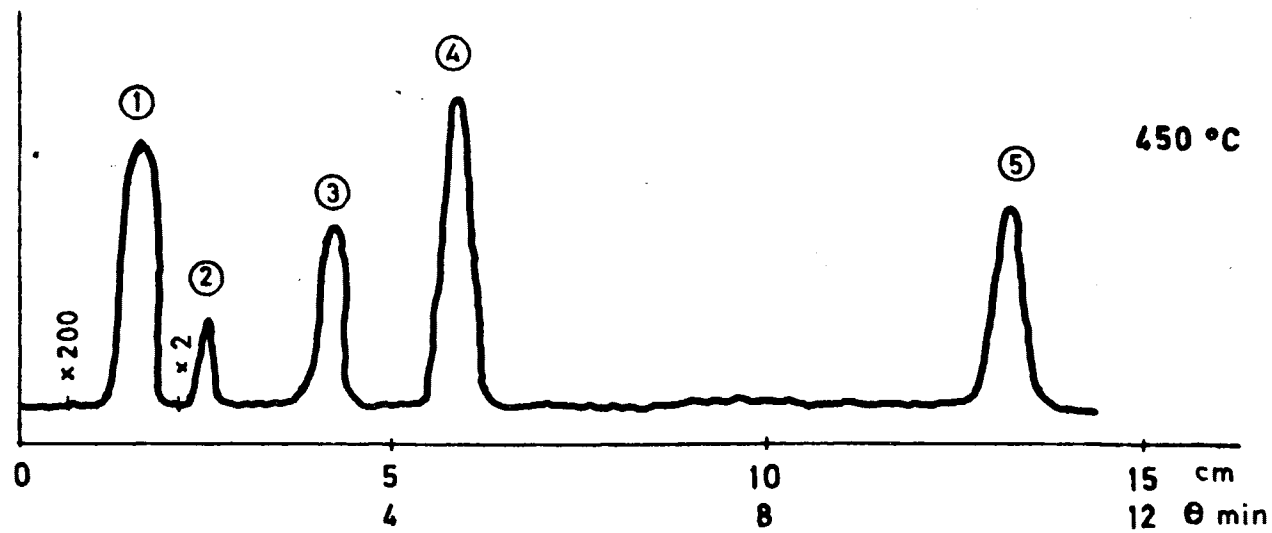




COLUMNA I

- ① Productos gaseosos (incluido gas ambiente)
- ② Metanol
- ③ Etanol
- ④ Acetato de etilo
- ⑤ Propionato de metilo
- ⑥ Acrilato de metilo
- ⑦ Isobutirato de metilo
- ⑧ Metacrilato de metilo

fig. 123



COLUMNA V

- ① Metano + monóxido de carbono + gas ambiente
- ② Etano
- ③ Anhídrido carbónico
- ④ Etileno
- ⑤ Acetileno

fig. 124

todos los incrementos en las proporciones de Monóxido Carbónico y de Anhídrido Carbónico.

#### 6.4.- POLIMERO F

Las columnas utilizadas para la separación e identificación de los productos de pirólisis en los ambientes ensayados son: las columnas II y III para el análisis de los fragmentos pesados y las columnas IV y V para el análisis de los fragmentos ligeros (compuestos gaseosos).

##### 6.4.1.- Productos de degradación en atmósfera de Nitrogeno.

Se han determinado los productos de degradación en atmósfera de nitrógeno a temperaturas comprendidas en el intervalo 300-400°C.

Las condiciones termogravimétricas para todos los ensayos son las siguientes:

Velocidad de calentamiento.....  $4 \pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$

Flujo de gas ambiente..... 50 cc/min.

Peso de muestra inicial..... 200 mgs.

Las condiciones cromatográficas para cada columna utilizada son las siguientes:

##### Columna II

Detector..... Conductividad.

Corriente de filamento..... 300 mA  
Temperatura de la columna..... 130°C  
Flujo de gas portador (He)..... 30 cc/min.  
Flujo de arrastre de gas ambiente..... 50 cc/min.  
Cantidad de muestra inyectada..... 5 ml.

#### Columna III

Detector..... Conductividad  
Corriente de filamento..... 300 mA  
Temperatura de la columna..... 160°C  
Flujo de gas portador (He)..... 50 cc/min.  
Flujo de arrastre de gas ambiente..... 50 cc/min.  
Cantidad de muestra inyectada..... 5 ml.

#### Columna IV

Detector..... Conductividad  
Corriente de filamento..... 250 mA  
Temperatura de la columna..... 40°C  
Flujo de gas portador (He)..... 30 cc/min.  
Flujo de arrastre de gas ambiente..... 50 cc/min.  
Cantidad de muestra inyectada..... 5 ml.

#### Columna V

Detector..... Conductividad  
Corriente de filamento..... 300 mA  
Temperatura de la columna..... 40°C  
Flujo de gas portador (He)..... 25 cc/min.  
Flujo de arrastre de gas ambiente..... 50 cc/min.  
Cantidad de muestra inyectada..... 5 ml.

124

Cromatogramas tipo obtenidos en atmósfera de -  
nitrógeno a tres temperaturas del intervalo de degrada-  
ción se muestran en las figuras 125 y 126.

Los productos pesados de degradación, separados  
e identificados en las columnas II y III a distintas tem-  
peraturas, junto con sus tiempos de retención relativos  
y sus índices de retención respecto al estireno se mues-  
tran en la TABLA 47. Así mismo, los productos gaseosos -  
de degradación separados e identificados con las columnas  
IV y V, a distintas temperaturas, junto con sus tiempos  
de retención absolutos y relativos se muestran en la TA-  
BLA 48.

A la vista de los resultados mostrados en las  
TABLAS 47 y 48 se pueden deducir las siguientes conclu-  
siones:

- 1º En atmósfera de nitrógeno y a temperaturas bajas del  
intervalo de degradación, solo se ha identificado el  
monómero-----estireno-. A partir de 340°C empiezan a  
aparecer junto con el producto ya indicado cantida-  
des crecientes de benceno y de tolueno. La proporción  
de éste crece hasta 460°C a partir de este temperatu-  
ra decrece; sin embargo la proporción del primero cre-  
ce continuamente al aumentar la temperatura. Solo a -  
temperaturas elevadas (superiores al intervalo de de-  
gradación) aparecen pequeñas cantidades de etilbence-  
no.
- 2º En cuanto a los productos gaseosos podemos indicar --  
que en atmósfera de nitrógeno apenas se producen pro-  
ductos gaseosos y solo a elevada temperatura aparecen

pequeñas cantidades de anhídrido carbónico, etileno y -- acetileno, cuyas proporciones aumentan al aumentar la -- temperatura de degradación.

• Como resumen, podemos decir que el compuesto -- mas significativo y por tanto el mas indicado para la -- identificación del Polímero F, es el Poliestireno. En la bibliografía y utilizando otras columnas se identifica -- también el dímero. El resto de los productos de degrada-- ción, incluidos los gaseosos, al ser mas frecuentes que se originen en la degradación de Polímeros nos dan menos información sobre la naturaleza del Polímero.

#### 6.4.2.- Productos de degradación en atmósferas de An-- hídrido Carbónico.

Se han determinado los productos de degrada-- ción en atmósfera de Anhídrido Carbónico a temperaturas comprendidas en el intervalo 300-500°C. Los productos de degradación pesados separados e identificados con las co-- lumnas II y III junto con sus tiempos de retención rela-- tivos y sus índices de retención con respecto al Estire-- no se muestra en la TABLA 49. Análogamente los productos ligeros separados e identificados por las columnas IV y V se muestran con sus tiempos de retención absolutos y -- relativos en la TABLA 50.

Las condiciones termogravimétricas y promato-- gráficas para cada columna son las mismas que las utili-- zadas en atmósfera de Nitrógeno.

A la vista de los resultados obtenidos observava

mos que los productos de degradación y su proporción relativa en atmósfera de anhídrido carbónico son los mismos que en atmósfera de nitrógeno, con la única diferencia de que el anhídrido carbónico no puede ser identificado.

#### 6.4.3.- Productos de degradación en atmósfera de Oxígeno.

Los productos de degradación del Polímero F en atmósfera de oxígeno se han separado e identificado en las columnas IV y V (productos ligeros). Los productos de degradación pesados a temperaturas del intervalo 300-500°C, junto con sus tiempos de retención relativos y sus índices de retención respecto al Estireno se muestran en la TABLA 51. Así mismo, los productos de degradación ligeros con sus tiempos de retención absolutos y relativos se muestran en la TABLA 52.

Las condiciones tanto termogravimétricas como cromatográficas para cada columna son las mismas que las utilizadas en atmósferas de nitrógeno y anhídrido carbónico.

A la vista de los resultados mostrados en las TABLAS 51 y 52, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- 1º Los productos de degradación identificados en las columnas II y III son los mismos que en atmósferas de nitrógeno o de anhídrido carbónico, sin embargo la proporción relativa de los compuestos mas ligeros sobre todo el benceno, es mayor para una misma temperatura que en dichas atmósferas.

- 227 -  
2º A temperaturas altas del intervalo de degradación disminuyen los productos pesados de degradación fundamentalmente el estireno.

3º En cuanto a los productos gaseosos identificados con las columnas IV y V se observa un incremento general de su proporción relativa con respecto a las atmósferas de nitrógeno y oxígeno. Destacan sobre todo el notable incremento en la proporción de anhídrido carbónico. Así mismo en este ambiente y a temperaturas altas se descubren cantidades relativamente grandes de monóxido de carbono, compuesto que no es identificado nada mas que en una pequeña proporción en atmósfera - de anhídrido carbónico. La proporción relativa de etileno y acetileno sufre muy pequeños aumentos con respecto a las atmósferas inertes.



TABLA 47

Productos identificados en la degradación del Polímero F en atmósfera de Nitrógeno

Columna II		Columna III		Temperatura °C	300	320	340	360	380	400	420	440*	460*	500
t <sub>r</sub> '	$\alpha x/ES$	t <sub>r</sub> '	$\alpha x/ES$											
3.4	0.252	4.9	0.233	Benceno	-	-	+	+	+	++	++	+++	+++	+++
6.4	0.475	9.9	0.469	Tolueno	-	-	+	+	+	++	++	+++	+++	++
10.9	0.805	16.6	0.787	Etil-benceno	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
13.5	-	21.1	-	Estireno	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++

NOTAS: (\*) Temperatura superior al intervalo de degradación

(-) Producto no identificado

(+)\* Producto de degradación en proporción pequeña

(++) " " " media

(+++)" " " grande

(++++)" " principal

TABLA 48

Productos ligeros identificados en la degradación del Polímero F en atmósfera de Nitrógeno

Columna IV		Columna V		Temperatura °C	300	320	340	360	380	400	420	440*	460*	500
t <sub>r</sub>	t' <sub>r</sub>	t <sub>r</sub>	t' <sub>r</sub>											
8.0	4.6	1.6	0.1	Monóxido de Carbono	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	4.6	2.6	Anhídrido Carbónico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	5.9	4.4	Etileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
-	-	13.2	11.7	Acetileno	-	-	-	-	-	-	-	-	++	++

NOTAS: (\*) Temperatura superior al intervalo de degradación

(-) Producto no identificado

(+) Producto de degradación en proporción pequeña

(++) " " " media

(+++)" " " grande

(++++)" " principal

TABLA 49

Productos identificados en la degradación del Polímero F en atmósfera de Anhídrido Carbónico

Columna II		Columna III		Temperatura °C Productos	300	320	340	360	380	400	420	440*	460*	500
$t'_r$	$\alpha x/ES$	$t'_r$	$\alpha x/ES$											
3.4	0.252	4.9	0.233	Benceno	-	-	+	+	+	+	++	++	+++	++
6.4	0.475	9.9	0.469	Tolueno	-	-	+	+	+	+	++	++	+++	++
10.9	0.805	16.6	0.787	Etil-benceno	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
13.5	-	21.1	-	Estireno	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++

NOTAS: (\*) Temperatura superior al intervalo de degradación

(-) Producto no identificado

(+) Producto de degradación en proporción pequeña

(++) " " " media

(+++)" " " grande

(++++)" " principal

TABLA 50

Productos ligeros identificados en la degradación del Polímero F en atmósfera de Anhídrido Carbónico

Columna IV		Columna V		Temperatura °C	300	320	340	360	380	400	420	440*	460*	500
$t_r$	$t'_r$	$t_r$	$t'_r$											
8.0	4.6	1.6	0.1	Monóxido de Carbono	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
-	-	4.2	2.7	Anhídrido Carbónico <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	5.9	4.4	Etileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
-	-	13.2	11.7	Acetileno	-	-	-	-	-	-	+	+	++	+++

NOTAS: (\*) Temperatura superior al intervalo de degradación

(-) Producto no identificado

(+)'Producto de degradación en proporción pequeña

(++) " " " media

(+++) " " " grande

(++++) " " principal

(1) Gas ambiente

TABLA 51

Productos identificados en la degradación del Polímero F en atmósfera de Oxígeno

Columna II		Columna III		Temperatura °C	300	320	340	360	380	400	420	440*	460*	500
t <sub>r</sub> '	$\alpha x/ES.$	t <sub>r</sub> '	$\alpha x/ES.$											
3.4	0.252	4.9	0.233	Benceno	+	+	+	+	++	++	+++	+++	+++	++
6.4	0.475	9.9	0.469	Tolueno	+	+	+	+	++	++	+++	+++	+++	+
10.9	0.805	16.6	0.787	Etil- benceno	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
13.5	-	21.1	-	Estireno	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++

NOTAS: (\*) Temperatura superior al intervalo de degradación

(-) Producto no identificado

(+ ) Producto de degradación en proporción pequeña

(++) " " " media

(+++ ) " " " grande

(++++ ) " " principal

TABLA 52

Productos ligeros identificados en la degradación del Polímero F en atmósfera de Oxígeno

Columna IV		Columna V		Temperatura °C Productos	300	320	340	360	380	400	420	440*	460*	500
t <sub>r</sub>	t' <sub>r</sub>	t <sub>r</sub>	t' <sub>r</sub>											
8.0	4.6	1.6	0.1	Monóxido de Carbono	-	-	-	-	-	-	+	+	++	+
-	-	4.2	2.7	Anhídrido Carbónico	-	-	-	-	-	+	+	++	++	++
-	-	5.9	4.4	Etileno	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
-	-	13.2	11.7	Acetileno	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+

NOTAS: (\*) Temperatura superior al intervalo de degradación

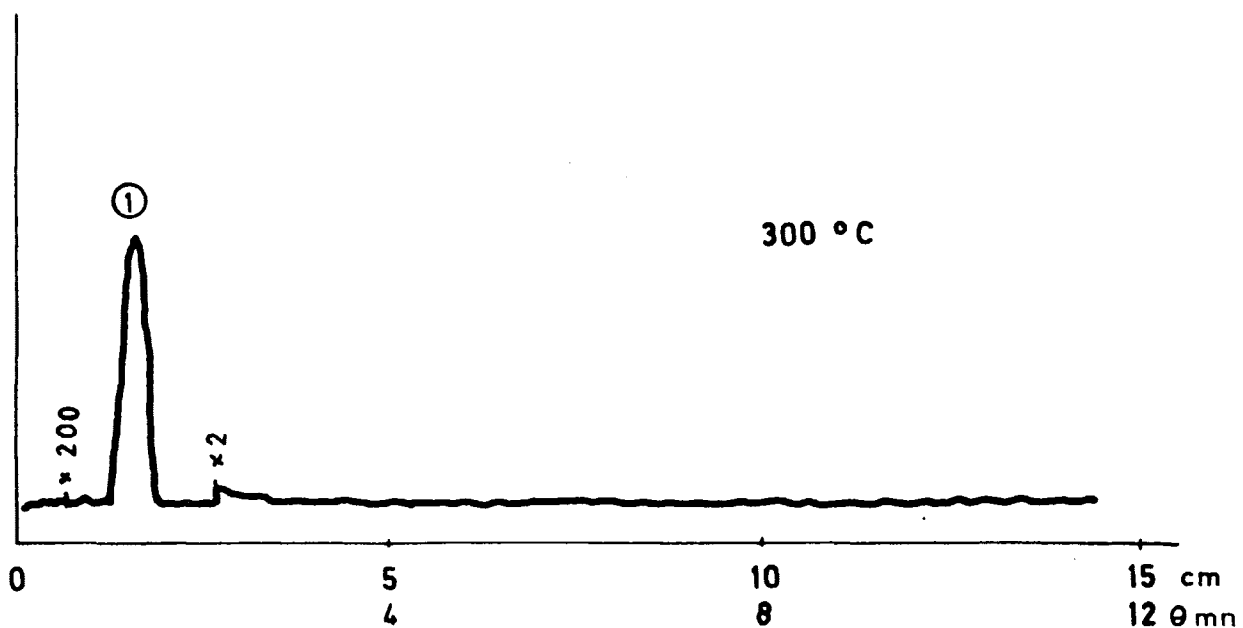
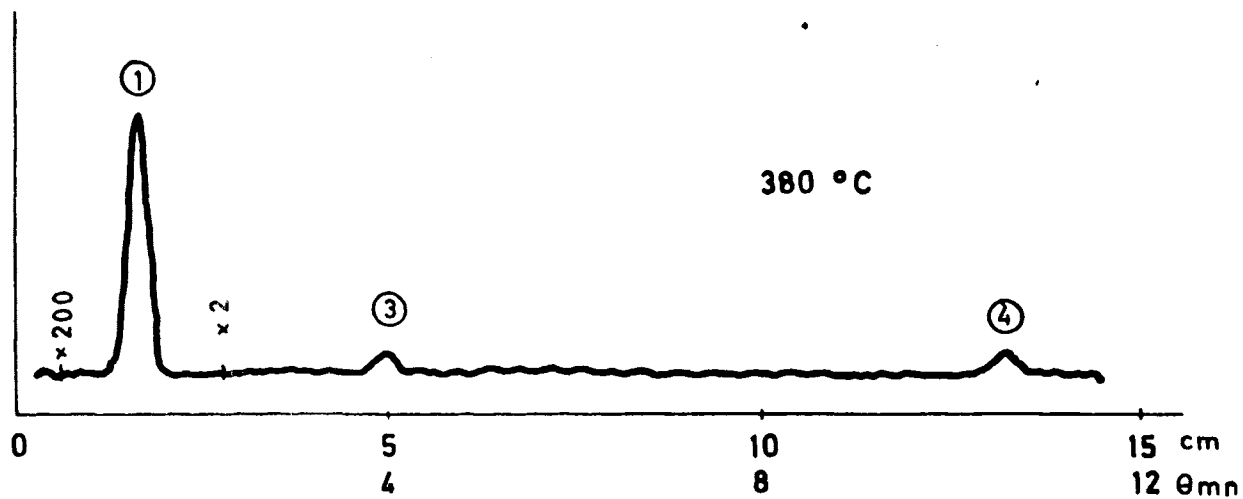
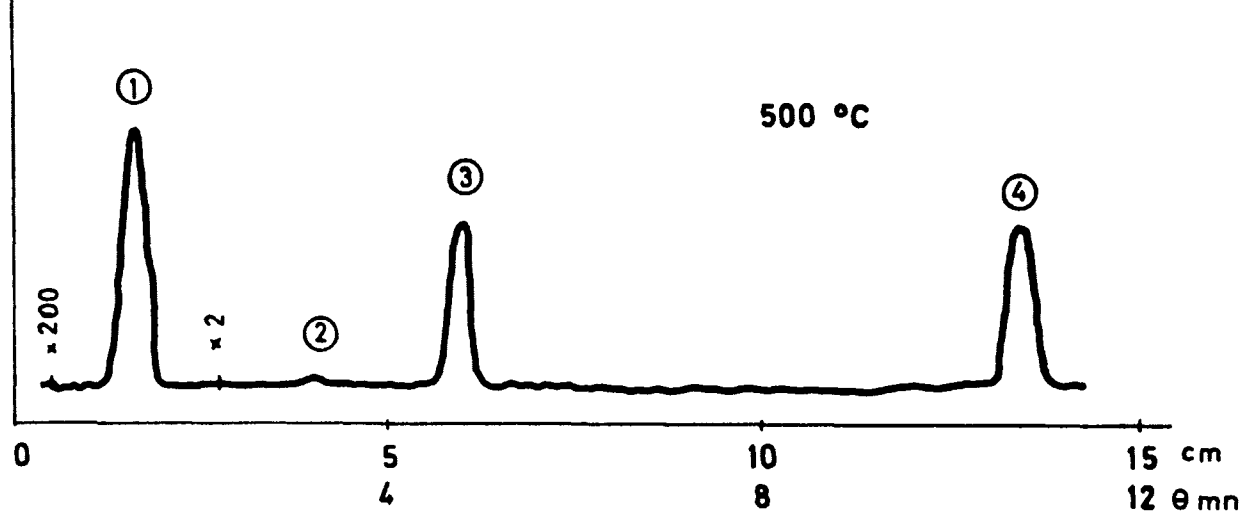
(-) Producto no identificado

(+) Producto de degradación en proporción pequeña

(++) " " " media

(+++)" " " grande

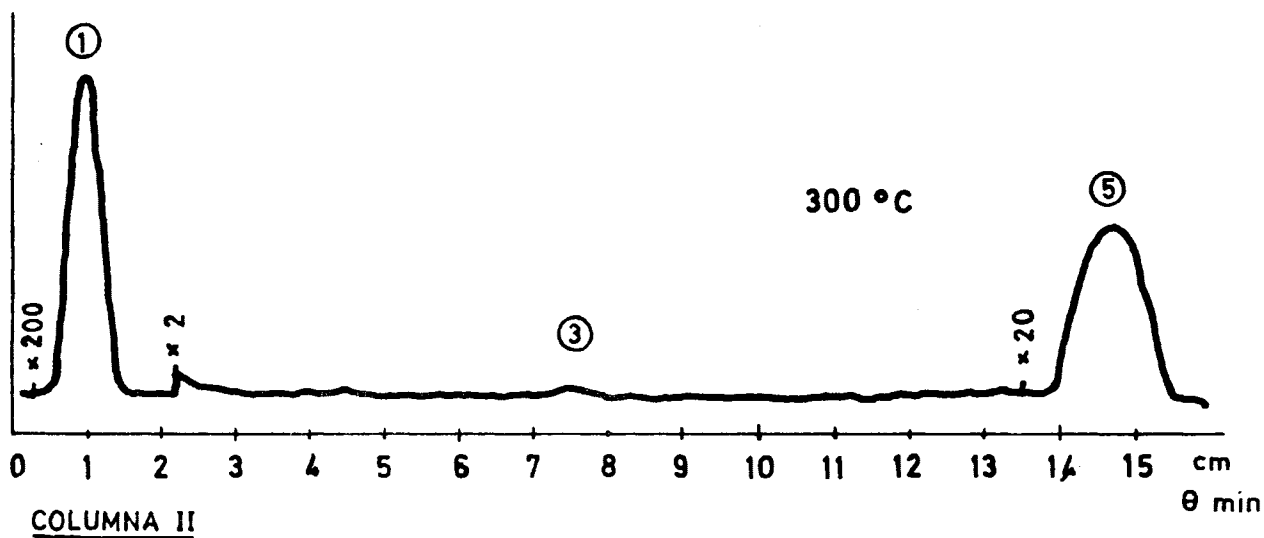
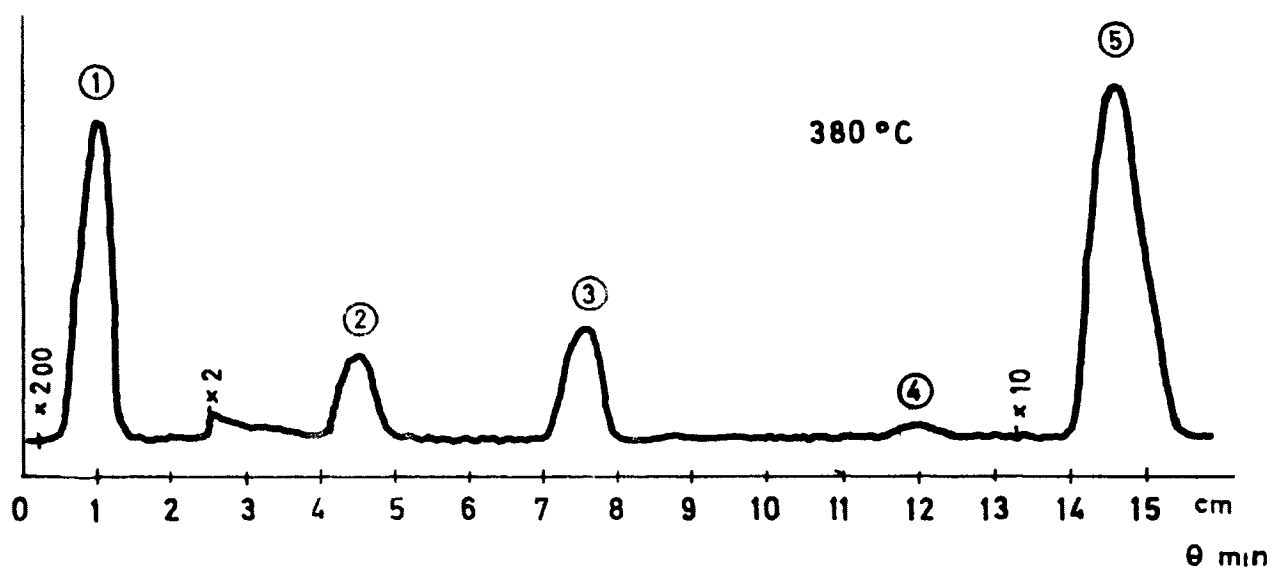
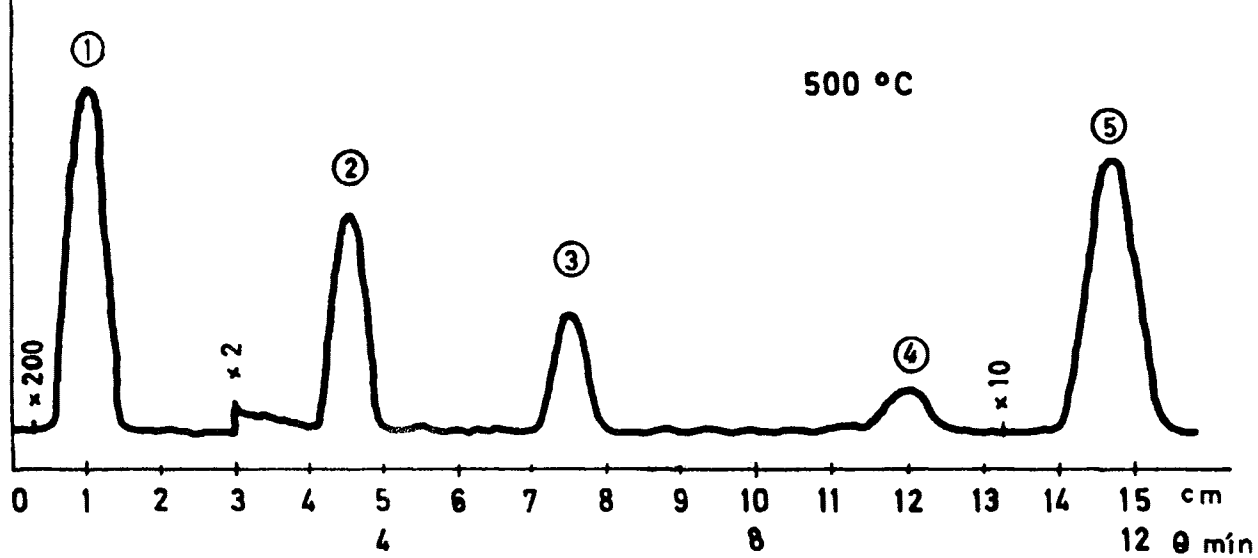
(++++)" " principal



COLUMNA V

- ① Monóxido de carbono + gas ambiente
- ② Anhídrido carbónico
- ③ Etileno
- ④ Acetileno

fig. 125



- ① Productos gaseosos (incluido gas ambiente)
- ② Benceno
- ③ Tolueno
- ④ Etilbenceno
- ⑤ Estireno

fig. 126



## 7.- CONCLUSIONES FINALES

Además de las conclusiones individuales conseguidas para cada polímero y expuestas en los apartados 5 -Estudio Termogravimétrico y Cinético de Polímeros- y 6 -Determinación de los Productos de Degradación de Polímeros-, se pueden deducir una serie de conclusiones generales válidas para todos los polímeros estudiados y para el método propuesto.

- I) La combinación de las técnicas Termogravimétrica y Cromatográfica se revela como un método eficaz, seguro, rápido y sencillo, no sólo para la identificación de los polímeros -problema que por otras técnicas resulta sumamente difícil- sino como un método prácticamente sin competencia para establecer las condiciones de temperatura y ambientales en las cuales un polímero puede o no puede ser utilizado.
- II) La degradación en atmósfera inerte -nitrógeno o anhídrido carbónico- para cada polímero estudiado sigue caminos parecidos como lo demuestra no sólo la similitud de sus curvas termogravimétricas (T.G. y T.G.D.), sino la identidad de los valores de las constantes cinéticas de la reacción de la degradación (Energía y Orden de Reacción).

- III) Para todos los polímeros estudiados se observa una influencia desfavorable de oxígeno sobre su estabilidad térmica, lo que nos permite condicionar su uso. Por la misma razón, aunque menos acusada, se observa así mismo una influencia desfavorable del aire sobre la estabilidad térmica de los polímeros. Esto nos induce a pensar que el mecanismo de degradación en la atmósfera de oxígeno o aire es muy -- complejo y puede considerarse como una suma de al menos dos mecanismos uno de despolimerización propiamente dicho y otro de degradación-oxidación debido a la presencia del oxígeno lo que puede traducirse en el debilitamiento y ruptura de los enlaces poliméricos. Esto se confirma al evaluar las -- constantes cinéticas ya que aparecen varios mecanismos de degradación.
- IV) La influencia del flujo de gas ambiente sobre la -- degradación térmica de todos los polímeros estudiados es nula para ambientes de nitrógeno o de anhídrido carbónico, sin embargo para atmósfera de oxígeno un aumento del flujo supone aumento de la velocidad de la degradación para los polímeros A, B y D. Por el contrario para los polímeros E y F un aumento del flujo de oxígeno prácticamente no ejerce influencia sobre la velocidad de degradación.
- V) En todos los polímeros estudiados se observa que -- la degradación en un determinado ambiente se inicia a temperatura tanto mas baja cuanto menor es -- la velocidad de calentamiento. Sin embargo una vez comenzada la velocidad de degradación es tanto ma-

por cuanto mayor lo sea la velocidad de calentamiento. Es decir si el calentamiento es rápido se retarda la degradación, pero su velocidad una vez iniciada aquélla crece mas rápidamente que para ritmos de calentamiento pequeños.

- VI) En atmósferas inertes (nitrógeno o anhídrido carbónico) los valores de las constantes cinéticas de la reacción de degradación "Energía de Activación" ( $E$ ) y "Orden de Reacción" ( $n$ ) dependen del grado de conversión, obteniéndose, unos valores de  $E$  y de  $n$  para bajas conversiones ( $\alpha < 0.10-0.15$ ) y otros para conversiones altas ( $\alpha > 0.10-0.15$ ). Desde el punto de vista cinético se producen pues dos mecanismos de degradación.
- VII) Los diversos valores para las constantes cinéticas en atmósfera de oxígeno expuestas para cada polímero en el "apartado 5", muestran que la degradación en esta atmósfera presenta un mecanismo total muy complejo que generalmente depende no solo del grado de conversión sino tambien del flujo de oxígeno.
- VIII) Los datos característicos de las curvas termogravimétricas (T.G. y T.G.D.) permiten junto con la evaluación de las constantes cinéticas distinguir e identificar polímeros y copolímeros e incluso permiten diferenciar polímeros de la misma naturaleza que difieran en su grado de polimerización o en el método de polimerización. Así por ejemplo los polímeros B y D son dos polietilenos que difieren en el método de polimerización; el polímero B es polietileno de baja presión y el polímero D es un polietileno -

de alta presión. Por lo tanto dichos polímeros tienen características termogravimétricas y cinéticas marcadamente diferentes. Por ello en atmósfera inerte y para conversiones altas los valores de  $E$  difieren notablemente, son respectivamente  $E = 118.5$  y  $E = 81.5$  kcal/mol para el de baja y alta presión.

IX) En cuanto a la identificación de polímeros por sus productos de degradación, los que dan mayor información son los productos de degradación mas pesados, porque proceden de rupturas mas características del polímero en estudio. Por ello deben evitarse al máximo las reacciones secundarias que conducirían a la fragmentación de dichos productos característicos, originándose fragmentos mas ligeros, que dan muy poca información sobre la naturaleza del polímero de partida ya que muchos de ellos, son productos comunes en la degradación de polímeros (monóxido de carbono, anhídrido carbónico, acetileno, etc.).

X) Los productos de degradación obtenidos en atmósfera de oxígeno presentan para una temperatura dada una proporción mayor de productos ligeros que en atmósfera inerte (anhídrido carbónico o nitrógeno). Esto prueba que la presencia de oxígeno favorece las reacciones secundarias. Así mismo un aumento en la temperatura de degradación facilita las reacciones secundarias con el consiguiente aumento en la proporción de productos de degradación ligeros.

XI) Como consecuencia de los trabajos realizados las condiciones óptimas para la identificación de polí

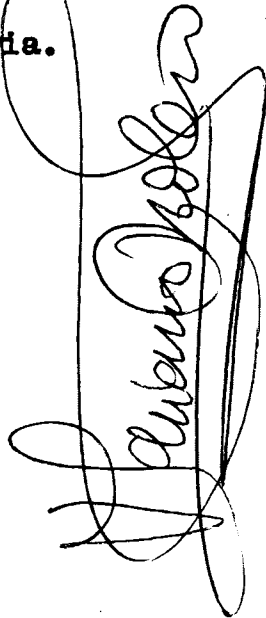
meros en función de sus productos de degradación -- por la Técnica Termogravimétrica-Cromatográfica -- son:

- 1) Se debe emplear atmósfera inerte (nitrógeno o anhídrido carbónico) con lo cual se evitan al máximo las reacciones secundarias que conducirían a productos poco característicos.
- 2) El flujo óptimo de gas ambiente es de 50 cc/min. Flujos mas bajos favorecen las reacciones secundarias al aumentar el tiempo de contacto de los productos de degradación con el elemento calefactor. Por el contrario flujos altos pueden afectar a la temperatura en el horno además de producir un arrastre parcial de producto no totalmente degradado.
- 3) Las posibles re combinaciones entre los productos de pirólisis producidos se evitan analizándose seguidamente.
- 4) Debe eludirse usar material metálico, tal como crisoles de platino, para prevenir reacciones catalíticas que conduzcan a productos de degradación no característicos.
- 5) La cantidad óptima de producto degradado -gas ambiente- para su análisis cromatográfico es de 5 ml. Cantidades mayores conducen a una baja resolución de los cromatogramas y cantidades menores llevaran a la no identificación de los productos de degradación que se encuentran en menor proporción.
- 6) Para una identificación "CASI CIERTA" de los --

productos de degradación pesados se utilizan al menos dos columnas de polaridad diferente. Así mismo los productos de degradación gaseosos se identifican sobre columnas adecuadas (tamiz molecular, gel de sílice, alúmina activada, carbón activo.. etc.)

XII) El método propuesto permite además la posibilidad de identificación de productos absorbidos en el polímero experimental, tales como: aire, disolventes, monómero no polimerizado, etc., lo cual permite establecer un control de calidad sobre polímeros.

XIII) Opinamos que combinando estas técnicas pueda llegarse a idear un método de aprovechamiento de polímeros de desecho que suponen un grave problema desde el punto de vista de limpieza de las ciudades, campos y mares, por la permanencia que presentan como consecuencia de su estabilidad en el medio ambiente. Este estudio se piensa orientar bajo dos directrices: como fuente de energía sin contaminación del ambiente o como origen de materias primas para la obtención de productos. Estamos convencidos de poderlo conseguir aplicando las investigaciones descritas en esta memoria.

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to read 'Eduardo Páez', is written over the bottom right portion of the text.

## 8.- BIBLIOGRAFIA



- (1) J.C. WILLIAMS. J. Chem. Soc. 15, 10, 1.862.
- (2) F.O. RICE y K.K. RICE. The Aliphatic Free Radicals  
J.H. Press Baltimore 1.935.
- (3) H.H.G. JELLINEK. J. Polym Sci.4, 13, 1.943.
- (4) D.W. KREVELEN, V. HEERDEN y V. HUNTJENS. J. Fuel  
30, 253, 1.951.
- (5) S.L. MADORSKY. J. Polym Sci. 9, 133, 1.952.
- (6) S.L. MADORSKY. J. Polym Sci. 11, 491, 1.953.
- (7) S.L. MADORSKY. J. Rest. Nat. Bur. St. 51, 327, 1.953.
- (8) P. BRADT, V.H. DIBILLER y F.L. MOHLER. J. Rest. Nat.  
Bur.St. 50, 201, 1.953.
- (9) N. DAVISSON, S. STANLEY y A.L. WRAGG. Chem. Ind.  
1.356, 1.954.
- (10) S.L. MADORSKY. y S. STRAUSS. J. Rest. Nat. Bur. St.  
53, 361, 1.954.
- (11) N. GRASSIE. The Chemistry of hight Polymers Degrada-  
tion Process. Butterworths, London. 1.956.
- (12) H. HASLAM y R. JEFFS. J. Appl. Chem. 7, 24, 1.957.
- (13) H.E. KISSINGER. Analyst. Chem. 21, 1.702, 1.957.
- (14) L. WALL. J. Rest. Nat. Bur. St. 60, 451, 1.958.
- (15) C. DUVAL. Mikrochim.Acta. 705, 1.958.
- (16) E.S. FREEMAN y B. CARROL. J. Phys. Chem. 62, 394,  
1.958.

- (17) J. HASLAM y R. JEFFS. *Analyst*. 83, 66, 1.958.
  - (18) J. HASLAM. *Analyst*. 83, 455, 1.958.
  - (19) DE ANGELIS. *Ric. Scientifica*. 28, 1.441, 1.958.
  - (20) J. CUEILLERON. *Boll. Soc. Chim. France*. 172, 1.959.
  - (21) W. WENDLANDT. *Anl. Chim. Acta*. 20, 267, 1.959.
  - (22) S.L. MADORSKY. *J. Rest. Nat. Bur. St.* 62, 219, 1.959.
  - (23) S.L. MADORSKY. *J. Rest. Nat. Bur. St.* 63(A), 261, 1.959.
  - (24) R.S. LEHRLE y J.C. ROBB. *Nature*. 183, 1.671, 1.959.
  - (25) S.B. MARTIN. *J. Gas. Chromat.* 2, 272, 1.959.
  - (26) LEGHISSA y CAZZAROLO. *Annali di Chim.* 49, 1.621, 1.959.
  - (27) E.A. RADELL y H.C. STRUTZ. *Anal. Chem.* 31, 1.890, 1.959.
  - (28) P.D. GARN y J.F. KESSLER. *Anal. Chem.* 32, 1563, 1.960.
  - (29) P.D. GARN y J.F. KESSLER. *Anal. Chem.* 32, 1.900, 1.960.
  - (30) A.E. NEWKIRK. *Anal Chem.* 32, 1.558, 1.960.
  - (31) H. MAURAS. *Bull. Soc. Chim. France*. 260, 1.960.
  - (32) S. GORDON y C. CAMPBELL. *Anal. Chem.* 32, 271, 1.960.
  - (33) C.E. LEGATE y H.D. BRUNHANS. *Anal. Chem.* 32, 1.049, 1.960.
-

- (34) J. STRASSBURGER y G. BRANER. Anal. Chem. 32, 454,  
1.960.
- (35) H. SZYMANSKY. Nature. 188, 403, 1.960.
- (36) J. JANAK. Nature. 185, 184, 1.960.
- (37) J.E. GUILLET, J.E. WOOTEN. J. App. Polym. Sci. Pt-3  
61, 1.960.
- (38) C.E.R. JONES. 3<sup>rd</sup> Symp. Gas. Chromat. 401, 1.960.
- (39) W.H. PARISS y D.H. HALAND. Brist. Plaste. 33, 372  
1.960.
- (40) S.L. MADORSKY. J. Res. Nat. Bur. St. 65(A), 243,  
1.961.
- (41) LUKASZEWKY y J.P. REDFERN. Lab. Practice. 10, 469,  
1.961.
- (42) LUKASZEWKY y J.P. REDFERN. Lab. Practice. 10, 552,  
1.961.
- (43) LUKASZEWKY y J.P. REDFERN. Lab. Practice. 10, 721,  
1.961.
- (44) C.D. DOYLE. Anal. Chem. 33, 77, 1.961.
- (45) G. GUIOCHON. Anal. Chem. 33, 1.124, 1.961.
- (46) J.R. SEULEN y I. MOCKRIN. Anal. Chem. 33, 1909,  
1.961.
- (47) M.M. MARKOWITZ y E.S. BORYTA. Anal Chem. 33, 949,  
1.961.

- (48) H.C. ANDERSON y F.S. FREEMAN. J. Polym. Sci. 4, 253, 1.961.
- (49) M. SCHNITZER y I. HOFFMAN. Chem. Ind. 1.397. 1.961.
- (50) W.B. SWANN y H. CHERDRON. Anal. Chem. 33, 654, 1.961.
- (51) F. LEHMANN y G. BRANER. Anal. Chem. 33, 673, 1.961.
- (52) G.C. SMITH. Analyst. 86, 480, 1.961.
- (53) G.C. HEWITT y B.T. WHITHAM. Analyst. 86, 643, 1.961.
- (54) J. VOIGHT. Kunststoffe. 51, 314, 1.961.
- (55) C.E.R. JONES y A.F. MOYLES. Nature. 189, 222, 1.961.
- (56) J. FRANK y J. BRAKA. J. Gas. Chromat. 6, 396, 1.961.
- (57) C. DUVAL. Chim. Anal. 44, 191, 1962.
- (58) J.P. REDFERN. Thermal Anal. Rew. Stanton Instruments. 1.962.
- (59) H.C. ANDERSON. J. Appl. Polym. Sci. 6, 484, 1.962.
- (60) C.D. DOYLE. J. Appl. Polym. Sci. 6, 639, 1.962.
- (61) S.L. MADORSKY. J. Rest. Nat. Bur. St. 66(A), 307, 1.962.
- (62) S.L. MADORSKY. J. Rest. Nat. Bur. St. 66(A), 401, 1.962.
- (63) V. SĀTAVA. Silicaty. 16, 6, 1.962.
- (64) R.I. RAZONK y M. FARAH. J. App. Chem. 12, 190, 1.962.
- (65) R.C. TURNER y M. SCHNITZER. Soil. Sci. 93, 225, 1.962.

- (66) J.M. KENLEMAN y S.G. PERRY. Nature. 193, 1.073,  
1.962.
- (67) K. ETTRE y P. VARADI. Anal. Chem. 34, 752, 1.962.
- (68) B.R. PORTER y A.S. HOFFMAN. Anal. Chem. 34, 1.179,  
1.962.
- (69) J. DONDOY. Ind. Chim. Belge, 27, 355, 1.962. (Rev.)
- (70) K. ETTRE y P. VARADI. Anal. Chem. 35, 69, 1.963.
- (71) A. W. COATS y J.P. REDFERN. Analyst. 88, 906, 1.963. (Re
- (72) C. DUVAL. Inorganic and Termogravimetric Analysis  
2ª edición. Elsevier Publishing Company, Amsterdam,  
London, New York, 1.963.
- (73) C.H. ANDERSON. J. Polym Sci. C-6, 173, 1.963.
- (74) L. REICH. J. Polym. Sci. B-1. 535, 1.963.
- (75) H.H. HOROWITZ y G. METZGER. Anal. Chem. 35, 1.464,  
1.963.
- (76) E.W. NEUMANN. Anal. Chem. 35, 1.454, 1.963.
- (77) R.M. FOUSS, I.O. SALVER y H.S. WILSON. J. Polym.  
Sci. A-2. 3.147, 1.964.
- (78) L. REICH. J. Polym. Sci. B-2 nº 6. 621, 1.964.
- (79) L. REICH. J. Polym. Sci. B-2 nº 12. 1.109. 1.964.
- (80) C.D. DOYLE. J. Appl. Polym Sci. 5, 15, 1.964.
- (81) C.D. DOYLE. Makromal. Chem. 80, 220, 1.964.
- (82) H.D. FRIEDMAN. J. Polym Sci. C-6. 1.831, 1.964.

- (83) B.C. COX. y B.E. ELLIS. Anal. Chem. 36, 90, 1.964.
- (84) C.G. ESPOSITO. Anal. Chem. 36, 2.183, 1.964.
- (85) MC. KINNEY. J. Gas. Chromat. 2, 432, 1.964.
- (86) C.D. DOYLE. Nature. 207, 290, 1.965.
- (87) L. REICH. J. Polym Sci. B-3 nº 3. 231, 1.965.
- (88) A. W. COATS y J.P. REDFERN. J. Polym. Sci. B-3  
917, 1.965.
- (89) T. OSAWA. Bull. Chem. Soc. Japan. 38, 1.881. 1.965.
- (90) L. REICH y L. LEVI. J. App. Polym. Sci. 9 (1), 351,  
1.965.
- (91) B. CARROL. J. App. Polym Sci. 9 (5), 1.895, 1.965.
- (92) W. SIMON y H. GIACOBBO. Chem. Ing. Tech. 37, 709,  
1.965.
- (93) G.M. BRANER. J. Polym. Sci. Pt-c. 8, 3, 1.965.
- (94) J.H. FLYNN y L.A. WALL. J. Res. Nat. Bur. St. 70A  
487, 1.966. (Rev.)
- (95) L.A. WALL y J.H. FLYNN. J. Polym. Sci. 4-B nº 5.  
323, 1.966.
- (96) J. ZULAICA. y G. GUIOCHON. Bull. Soc. Chim. France.  
4, 1.343, 1.966.
- (97) J. ZULAICA y G. GUIOCHON. Bull. Soc. Chim. France.  
4, 1.351, 1.966.
- (98) J.C. STERNBEIG y R.L. LITTLE. Anal. Chem. 38, 321, 1.966.

- 240 -
- (99) L. REICH. Makromol. Chem. 105(1), 223, 1.967.
  - (100) L.A. WALL y R.E. FLORIN. J. Rest. Nat. Bur. St.  
60, 451, 1.967.
  - (101) R.L. LEVY. J. Gas. Chromat. 5, 107, 1.967.
  - (102) D. DEUR SIFTAR. J. Gas. Chromat. 5, 72, 1.967.
  - (103) A. BARLOW, R.S. LEHRLE y R. SUNDERLAND. J. Polym.  
Sci. 80(10), 537, 1.967.
  - (104) L. JACQUE y G. GUIOCHON. Chim. Anal. 49, 3, 1.967.
  - (105) S.G. PERRY. J. Gas. Chromat. 5(2), 77, 1.967.
  - (106) J. ZSABO. J. Phys. Chem. 7, 72, 1.968.
  - (107) L. NEBBIA. Mater. Plast. Elastomeri. 34 (II), 1.330,  
1.968.
  - (108) F. FARRE-RIUS y G. GUIOCHON. Anal. Chem. 40, 998,  
1.968.
  - (109) R. ANDEBERT. Ann. Chim. 3(I), 49, 1.968.
  - (110) R.H. WILEY y VEERAVAGU. J. Phys. Chem. 72, 2.417,  
1.968.
  - (111) J.H. SHARP y A. SALLY. Anal. Chem. 41, 2.060, 1.969.
  - (112) V. SÂTAVA. J. Amer. Ceram. Soc. 52 (II), 591, 1.969.
  - (113) H.D. FRIEDMAN. J. Polym Sci. B-7. 41, 1.969.
  - (114) A. BROIDO. J. Polym. Sci. A-2 nº 7. 1.761, 1.969.
  - (115) F. FARRE, J. HURET y G. GUIOCHON. Anal. Chem. Acta.  
45, 467, 1.969.

- (116) J. MITCHELL y J. CHIN. Anal. Chem. 41, 248, 1.969(Rev)
- (117) D. FOLMER y L.V. AZARRAGA. Avan. in Chromat. 2,  
16, 1.969.
- (118) Mac. CALLUM y J. TURNER. J. Enr. Polym. 6(6), 907.  
1.970.
- (119) MC. NEILL. J. Enr. Polym. 6(6), 373, 1.970.
- (120) R. ANDEBERT y R. AUBINEAN. J. Enr. Polym. 6(6),  
965, 1.970.
- (121) C.B. MURPHY. Anal. Chem. 42, 268, 1.970 (Ref.)
- (122) G. PERRY. J. Gas. Chromt. 47, 291, 1.970.
- (123) L. DEL BRIO. Rev. Plast. Modern. 21, 1020, 1.970.
- (124) B. GURAN y R. O'BRIEN. Anal. Chem. 42, 115, 1.970.
- (125) W. RISTAN. Anal. Chem. 42, 1.848, 1.970.
- (126) C.N. CARVAJAL. J. Mackromal. Chem. 131, 55, 1.970.
- (127) F. HERMAN. Nuovachim. 46(12), 47, 1.970.
- (128) Mc. NEILL. Enr. Polym. Sci. 6(2), 373, 1.970.
- (129) J. MAC. CALLUM. Enr. Polym. Sci. 7(9), 1.237, 1.971
- (130) R. ROLANDE. Bull Soc. Chim. France. 3829, 1.971.
- (131) F. FERLANTO. J. App. Polym. Sci. 15(2), 445, 1.971
- (132) J. MAC. CALLUM. J. Mackramol Sci. 5(5), 495, 1.971
- (133) CHIM JEM. Anal. Chem. 43(5), 267, 1.971. (Rev.)
- (134) C.N. CARVAJAL. St. Cercet. Chim. 19(9), 987, 1.971.
- (135) J. GAYLE. Anal. Chem. 44(2), 421, 1.972.



- (136) L.A. WALL. High Polymers Analytical Chemistri.  
Vol. II. Mol. Structures and Chem. Groups. In-  
terciencie New York. 1.962.